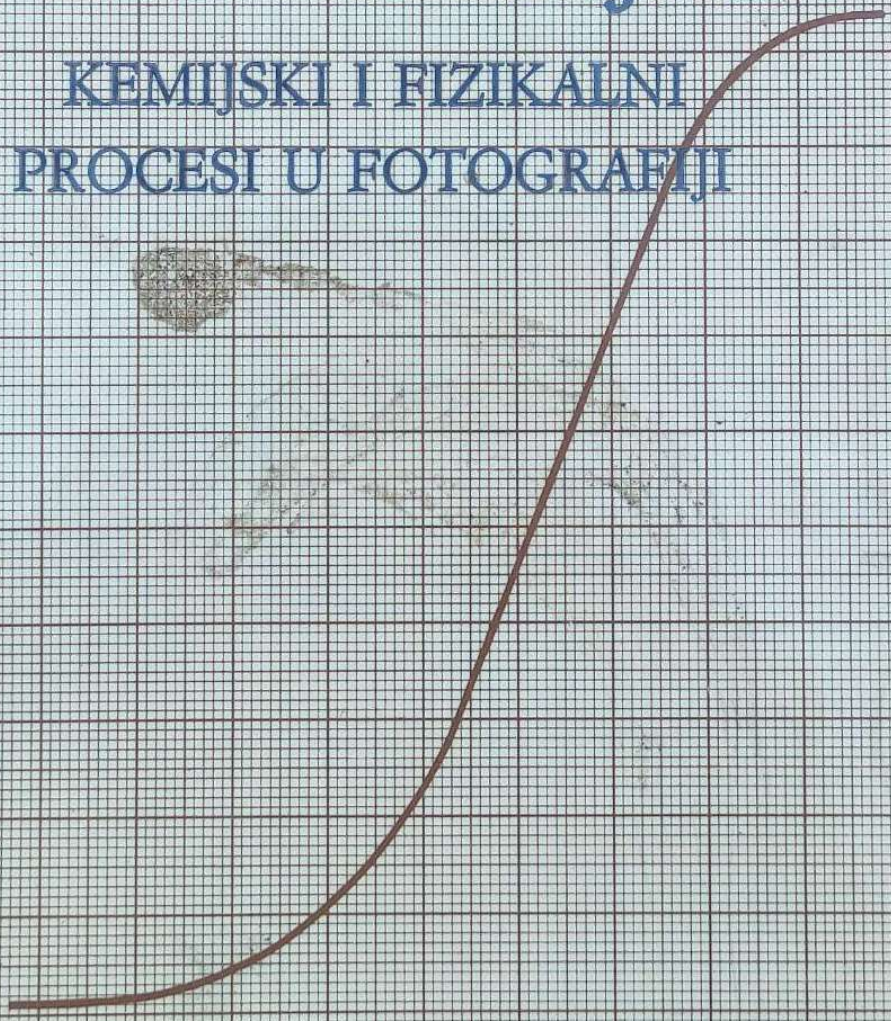
VIŠA GRAFIČKA ŠKOLA ZAGREB

Dipl. inž. Zora Tkalčević-Smetko

FOTOKEMIJA 1

KEMIJSKI I FIZIKALNI PROCESI U FOTOGRAFIJI



ZAGREB 1976.

Dipl. inž. Zora Tkalčević-Smetko

FOTOKEMIJA 1

ZAGREB 1976.

Stručna recenzija

Dr ing. IVO BROZ

Za izdavača

Prof. Ljubomir Šarić, dekan

Ova skripta sastavljena su prema nastavnom programu Više grafičke škole u Zagrebu za predmet - Fotokemiju

Rješenjem Republičkog sekretarijata za prosvjetu, kulturu i fizičku kulturu broj 5362/2-1974. od 15. 11. 1974. oslobođeno plaćanja poreza na promet proizvoda.

SADRŽAJ

	Strana
I Fotokemijske reakcije i zakoni	7
A) Fotokemijske reakcije	7
B) Zakon fotokemije	8
1. Osnovni zakon	8
2. Ekvivalentni zakon	9
3. Lambert-Beerov zakon	10
4. Zakon reciprociteta	11
5. Schwarzschildov zakon	12
II Gradja i proizvodnja fotografskog materijala	13
A) Podloga	13
1. Filmovi	13
2. Fotopapir	15
B) Fotografski sloj	16
C) Priprava fotografske emulzije	20
1. Taloženje	20
2. Fizikalno dozrijevanje	21
3. Pranje emulzije	22
4. Kemijsko dozrijevanje	23
5. Dodaci pred nanos	24
a) Stabilizatori	24
b) Optički senzibilizatori	24
c) Otvrdjivači	26
d) Sredstva za reguliranje viskoziteta	27
e) Antiseptici	27
f) Sredstva za reguliranje vlage, napetosti površine i pjenjenja	27
D) Nanos fotografske emulzije	28

E) Konfekcioniranje i skladištenje fotografskog materijala 29
III Dobivanje slike fotografskim postupkom 32
A) Osvjetljavanje fotografskih materijala 32
B) Obrada fotografskih materijala 37
1. Razvijanje fotografskih materijala 37
2. Sastav razvijača 37
a) Razvijačka supstancija 38
b) Konzervans 40
c) Alkalije 41
d) Usporivač 42
3. Priprema i skladištenje razvijača 42
4. Istrošenost i regeneracija razvijača 43
5. Indukcioni period 44
6. Vrste razvijača 45
a) Negativ razvijači 45
b) Pozitiv razvijači 47
c) Specijalni razvijači 48
7. Mehanizam razvijanja 49
8. Struktura i boja razvijene slike 50
9. Faktori o kojima ovisi razvijanje 51
a) Vrijeme razvijanja 51
b) Temperatura razvijanja 51
c) Miješanje razvijača 51
d) pH vrijednost razvijača 52
1o. Načini razvijanja 52
11. Fizikalno razvijanje 55
12. Prekidanje razvijanja 56
13. Fiksiranje 56
a) Vrste fiksira 58
Neutralni fiksir 58
Kiseli fiksir 58
Brzi fiksir 59
Fiksir-otvrdivač 59
b) Iskorištenje i regeneracija fiksira 59
14. Pranje i sušenje fotografskog materijala 60
15. Greške kod obrade fotografskog materijala 62
IV Svojstva fotografskih slojeva 66
A) Fotografska ekspozicija 66
B) Opacitet, transparencija i refleksija 67
C) Gustoća zacrnjenja 68
1. Karakteristične gustoće zacrnjenja 71
D) Odredjivanje svojstava fotografskih slojeva 72
1. Senzitometrijsko osvjetljavanje 72
2. Senzitometrijska obrada 77
a) Senzitometrijsko razvijanje 77
3. Mjerenje gustoće zacrnjenja 77
4. Krivulja zacrnjenja 78
E) Gradacija 82
F) Opća osjetljivost 88
G) Spektralna osjetljivost 93
H) Sposobnost razdvajanja 96
I) Zrnatost i zrnanje 99
V Negativ-pozitiv postupak 101
A) Negativ slika 101

1. Negativ filmovi 102
B) Pozitiv slika 105
1. Pozitiv film 106
2. Foto-papiri 107

Literatura 113
Kazalo 115

A) FOTOKEMIJSKE REAKCIJE

Kemijska reakcija koja se odvija i ubrzava utjecajem energije svjetla je fotokemijska reakcija. Vrlo često je praćena termičkim reakcijama, odnosno uz fotokemijsku reakciju paralelno se odvija i termička reakcija. Osnovni uvjet da dodje do fotokemijske reakcije je da tvar na koju padne svjetlo bude fotoaktivno.

Svaka fotokemijska reakcija sastoji se od dvije faze:

a) primanje energije svjetla,

b) kemijska reakcija kao posljedica primanja energije svjetla.

U prirodi susrećemo dosta fotoaktivnih tvari. Velik broj metalnih soli su fotoaktivne. Medju njima ćemo posebno istaknuti srebro-halogenide, na čijim je fotokemijskim reakcijama baziran fotografski proces. Jedna od vrlo važnih bioloških reakcija - stvaranje ugljikohidrata, takodjer je bazirana na fotokemijskim reakcijama.

Najednostavnije fotokemijske reakcije su fotolize. To su one reakcije pri kojima dolazi do raspadanja molekula, kao na primjer disocijacija klora:

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{svjetlo}} Cl + Cl$$

ili fotoliza srebro-bromida

$$AgBr \xrightarrow{\text{svjetlo}} Ag + 1/2\ Br_2 .$$

To je fotokemijska reakcija na kojoj je baziran fotografski proces.

Pod utjecajem svjetla može doći i do stvaranja novih spojeva, odnosno može doći do fotosinteze. Pri već spomenutoj reakciji nastajanja ugljikohidrata, u biljkama dolazi do fotosinteze ugljičnog dioksida i vode posredstvom klorofila.

Posebna grupa fotokemijskih reakcija jesu senzibilizirane fotokemijske reakcije. Fotoaktivacija molekula u ovom slučaju pospješuje se dodatkom senzibilizatora.

Na brzinu fotokemijske reakcije najbitnije utječe intenzitet apsorbiranog svjetla u fotoaktivnoj tvari. Što je veći intenzitet apsorbiranog svjetla, to će brža biti fotokemijska reakcija. Koncentracija fotoaktivne tvari takodjer utječe na brzinu fotokemijske reakcije, ali ne tako izrazito kao intenzitet svjetla. Brzina fotokemijske reakcije nije znatnije ovisna o temperaturi.

B) ZAKONI FOTOKEMIJE

1. OSNOVNI ZAKON

Prvi zakon fotokemije formulirali su Z. Grotthuss i J. W. Draperi prema kojem samo apsorbirano svjetlo može izazvati fotokemijsku promjenu fotoaktivne tvari. U slučaju da tvar nije fotoaktivna, apsorbirano svjetlo može proizvesti neke fizikalne pojave, bez pratećih fotokemijskih reakcija.

Obojeni predmeti, kako je poznato, apsorbiraju svjetlo komplementarne boje. S tim u vezi je i primjena Grothussovog zakona u fotografskom sloju. Osnovna fotoaktivna komponenta fotografskog sloja - srebro-bromid zbog svoje žućkaste boje apsorbira ljubičasto-plavo svjetlo, te je uslijed te apsorpcije fotografski sloj osjetljiv samo u kratkovalnom području ljubičasto-plavog svjetla.

2. EKVIVALENTNI ZAKON

Ekvivalentni zakon formulirali su Stark i Einstein: svaki foton (kvant) svjetla izaziva fotokemijsku promjenu jedne molekule ili atoma, odnosno ukupni broj apsorbiranih fotona jednak je ukupnom broju molekula ili atoma koje fotokemijski reagiraju. Iz ove formulacije slijedi da je ekvivalentni zakon baziran na kvantnoj teoriji, prema kojoj je svjetlo sastavljeno od veoma sitnih materijalnih čestica, tzv. fotona ili kvanata svjetla.

Svaki foton svjetla, prema ovom zakonu, ima energiju E jednaku produktu Planckove konstante h i frekvencije svjetla ν :

$$E = h \cdot \nu \ .$$

Frekvencija svjetla može se prikazati kvocijentom brzine svjetla c i valne dužine λ, pa iz toga slijedi:

$$E = h \frac{c}{\lambda} \ .$$

U praksi se pokazalo da broj ukupno apsorbiranih fotona rijetko kad odgovara broju fotokemijski promijenjenih molekula, medjutim to ne umanjuje vrijednost ovog zakona, osobito za jednostavnije fotokemijske reakcije, kao što je i fotoliza srebro-halogenida.

3. LAMBERT-BEEROV ZAKON

Lambert-Beerov zakon odnosi se na apsorpciju, odnosno propustljivost svjetla kroz predmete ili tvari. Kako je poznato, prilikom pada svjetla na površinu predmeta može doći do pojave: apsorpcije svjetla, refleksije svjetla i do prolaza svjetla kroz predmet.

Apsorpcija svjetla je izrazitija u obojenih predmeta, s time da je boja apsorbiranog svjetla komplementarna boji predmeta. Neprozirni predmeti apsorpcijom reflektiraju i one valne dužine svjetla koje se nisu asporbirale. Ako je obojen predmet proziran (transparentan), apsorpcijom svjetla doći će i do selektivne propustljivosti ovog dijela svjetla koji se nije apsorbirao.

Apsorpcija i propustljivost svjetla ovise o kemijskoj konstituciji tvari, o koncentraciji i debljini sloja koji apsorbira svjetlo. Lambert i Beer su matematički formulirali ove ovisnosti slijedećom jednadžbom:

$$I_p = I_o \, 10^{-\varepsilon cp}$$

I_p = intenzitet svjetla nakon prolaza

I_o = intenzitet ulaznog svjetla

ε = ekstinkcioni kojeficijent, karakteristika svake tvari

c = koncentracija tvari izražena u molovima /1 litru

p = debljina sloja u cm.

Ova jednadžba vrijedi samo za monokromatsko svjetlo.

Ako se navedena jednadžba logaritmira, dobivamo:

$$\log \frac{Io}{Ip} = \varepsilon cp = E$$

Na taj način smo dobili izraz za ekstinkciju E ili optičku gustoću.

Apsorpcija svjetla A se može izračunati iz odnosa:

$$A = I_o - I_p$$

Lambert-Beerov zakon može se primijeniti u fotografskim procesima. Prilikom kopiranja negativa jedan dio svjetla će se apsorbirati, a jedan dio će prolaziti kroz negativ. Apsorpcija svjetla bit će veća što je veća optička gustoća negativa zbog zacrnjenja. Optičku gustoću u fotografiji nazivamo gustoćom zacrnjenja D, koja se definira izrazom:

$$D = E = \log \frac{Io}{Ip}$$

Iz ovog je vidljivo da je gustoća zacrnjenja D fotografskog sloja definirana logaritmom kvocijenta intenziteta ulaznog svjetla i intenziteta svjetla nakon prolaza uz poznatu koncentraciju i debljinu sloja.

4. ZAKON RECIPROCITETA

Ovaj zakon formulirali su Bunsen i Roscoe, a na temelju proučavanja nekih fotokemijskih reakcija, medju kojima i fotolize srebro-halogenida. Prema ovom zakonu učinak fotokemijske reakcije neće se mijenjati ako su umnožak intenziteta osvjetljavanja I i vremena osvjetljavanja t konstantni, odnosno ako je

$$I \cdot t = \text{konst.}$$

Učinak fotokemijske reakcije nije uvjetovan apsolutnim iznosima intenziteta odnosno vremena osvjetljavanja, nego isključivo njihovim umnoškom. To znači da ako želimo dobiti istu količinu produkta fotokemijske reakcije, možemo mijenjati intenzitet osvjetlja-

vanja fotoaktivne tvari, ali istovremeno moramo promijeniti i vrijeme osvjetljavanja, i to u recipročnom odnosu.

Zakon reciprociteta primjenjiv je u fotografskim procesima, odnosno pri osvjetljavanju fotografskih slojeva, iako postoje stanovita odstupanja. Ta odstupanja su uzrokovana samim fotografskim slojevima, čija svojstva nisu tako "idealna" da bi za njih zakon reciprociteta bio potpuno primjenjiv. Odstupanja od zakona reciprocitéta nastaju i u slučajevima kada se fotografski slojevi poradi malog intenziteta osvjetljavanja moraju osvjetljavati dugim vremenima.

5. SCHWARZSCHILDOV ZAKON

Proučavajući i snimajući nebeska tijela, njemački astronom Schwarzschild ustanovio je da prilikom osvjetljavanja s malim intenzitetima vrijeme osvjetljavanja je znatno duže nego bi to bilo po zakonu reciprociteta. Zbog toga je transformirao zakon reciprociteta na slijedeći način:

$$I \cdot t^{p} = \text{konst.}$$

Schwarzschild je u zakon reciprociteta uveo eksponent p, čija vrijednost je najčešće od o,7 do o,9 što ovisi o mnogim faktorima, a karakteristika je svakog fotografskog materijala.

Prema ovom zakonu treba vrijeme osvjetljavanja, odnosno ekspoziciju fotografskih slojeva, uz male intenzitete osvjetljavanja znatno povećavati ako se želi dobiti isti učinak, odnosno iste gustoće zacrnjenja. S tim u vezi je i manja opća osjetljivost fotografskih slojeva uz duge ekspozicije.

II. GRADJA I PROIZVODNJA FOTOGRAFSKOG MATERIJALA

Fotografski materijal služi za dobivanje slike fotografskim postupkom. Njegove osnovne komponente jesu:

a) podloga i

b) fotografski ili emulzioni sloj

A) PODLOGA

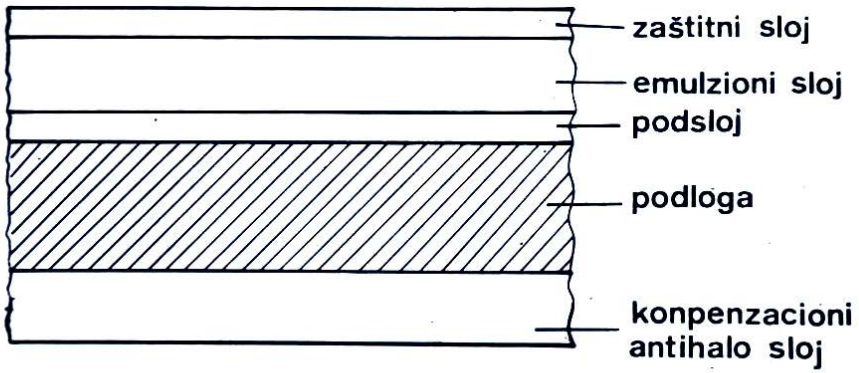
Prema tipu podloge fotografski materijali se mogu podijeliti u 2 velike grupe: filmovi i foto-papir.

1. FILMOVI

Kao podloga ovoj grupi fotografskih materijala služi transparentna podloga, koja treba imati slijedeća fizikalno-mehanička svojstva: mora biti savitljiva, čvrsta, lagana i dimenzionalno stabilna. Ova podloga mora takodjer biti kemijski inertna prema fotografskom sloju. Medju prvim filmskim podlogama primjenjivala se nitroceluloza. Ova podloga je imala izvrsna mehaničko-fizikalna svojstva, ali je zbog svoje zapaljivosti zamijenjena sigurnosnom ("safety") podlogom, celuloznim triacetatom, koji je i danas u primjeni kao podloga filmova za amatersku i profesionalnu fotografiju te filmova za kinematografiju. U novije vrijeme, osobito za plan filmova većeg formata, grafičke filmove itd., primjenjuje se poliesterska podloga vrlo velike dimenzionalne stabilnosti.

Osim podloge i sloja ovaj fotografski materijal gradjen je još od podsloja i zaštitnog sloja, nanesenih s iste strane kao i fotografski sloj. Uloga podsloja je da omogući što bolje vezivanje fotografskog sloja s podlogom. Zaštitni sloj se nanosi na fotografski sloj u svrhu mehaničke zaštite fotografskog materijala. Na suprotnu stranu podloge nanosi se kompenzacioni sloj čija je debljina približno slična debljini emulzionog sloja zajedno s podslojem i zaštitnim slojem. Ovaj sloj ima zadaću da spriječi uvijanje fotografskog materijala, a ujedno je to i tzv. antihalo sloj. Uloga antihalo sloja, koji sadrži boju, je da apsorbira ostatak svjetla koje nije reagirao u fotografskom sloju. U protivnom slučaju ostatak svjetla bi se nakon prolaska kroz podlogu reflektirao sa zadnje strane podloge nazad u emulzioni sloj i stvarao tzv. halo efekat oko jače osvijetljenih mjesta.

Na slici 1 prikazan je presjek kroz gradju filma.

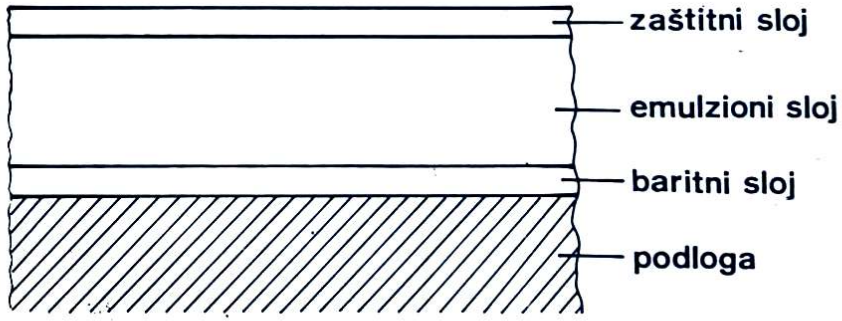


Slika br. 1

2. FOTO-PAPIR

Za ovaj tip fotografskog materijala koriste se kao podloga specijalne vrste papira različite debljine i površine. Ova podloga takodjer mora biti kemijski inertna prema emulzionom sloju, dimenzionalno stabilna i postojana tokom procesa obrade i sušenja pri visokim temperaturama. U većini fotografskih papira proizvedenih klasičnim postupcima prije nanosa emulzionog sloja na papirnu podlogu nanosi se prethodno još i baritni sloj, sastavljen od barita, želatine i vode. Ovaj sloj ima višestruku ulogu: povećava bjelinu podloge, a time i refleksiju svjetla, što proširuje mogućnost reprodukcije foto-papira; djeluje kao podsloj izmedju podloge i emulzionog sloja te popunjava eventualne neravnine na površini papira. Danas sve više prevladavaju fotografski papiri koji umjesto baritnog sloja sadrže tanki sloj polietilenskog filma koji foto-papirima daje odredjena svojstva Taj način proizvodnje foto-papira omogućio je njihovu brzu - mašinsku obradu. Nakon nanosa emulzionog sloja nanosi se zaštitni sloj, čija uloga je istovjetna kao i u filmu.

Na slici 2 prikazan je presjek kroz gradju foto-papira.



Slika br. 2

B) FOTOGRAFSKI SLOJ

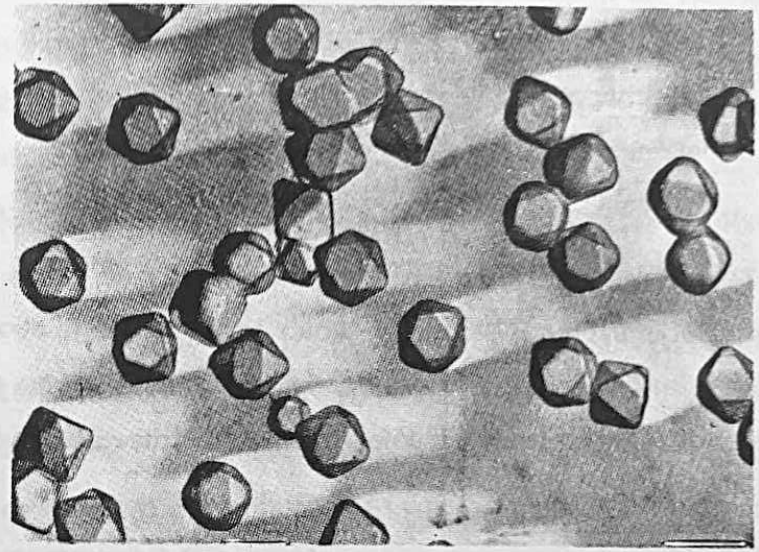
Osnovne komponente fotografskog sloja, kojeg u pripremi nazivamo fotografskom emulzijom, jesu na svjetlo osjetljive supstancije i želatina, kao koloid u kome su one jednolično raspoređene.

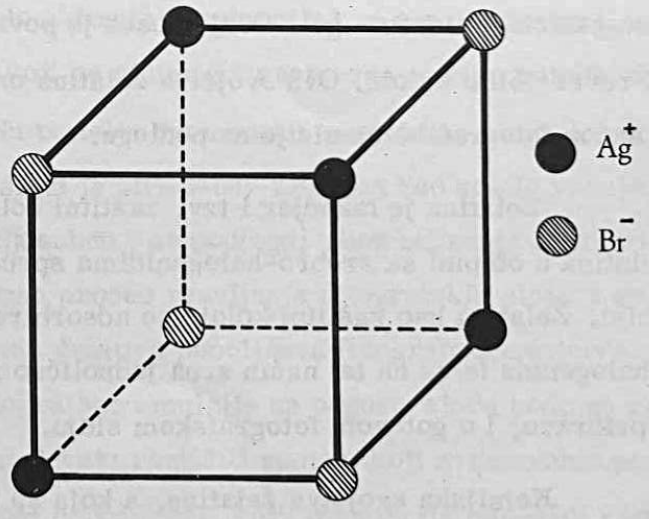
Kao i u prvim počecima proizvodnje fotografskih materijala tako se i danas u klasičnom fotografskom sloju kao fotoaktivne supstance primjenjuju srebro-halogenidi: AgBr, AgCl i AgJ. Srebro-bromid, AgBr, zbog svoje velike osjetljivosti na svjetlo najčešće se primjenjuje, srebro-jodid, AgJ, dodaje mu se u manjim koncentracijama u izvjesnim slojevima, a srebro-klorid AgCl se miješa s AgBr ili eventualno dolazi sam.

Srebro-bromid, kao i većina metalnih soli kristalne je gradje. Kristalizira u kubičnom sustavu, najčešće u obliku oktaedra. Osnovna kristalna rešetka srebro-bromida je heksaedar u kojem su ioni Ag^+ i Br^- poredani naizmjenično u vrhovima gdje se spajaju bridovi kocke.

Kristale srebro-bromida u fotografskom sloju nazivamo zrnima. Promjer prosječnog zrna u sloju kreće se od cca 0,5 - 2,0 μ. Oblik zrna se u toku priprave sloja mijenja, pa promatrajući pod mikroskopom zrno popirima oblik trokuta, šesterokuta, kruga itd. Broj zrna u sloju je vrlo velik i kreće se do 500.000.000 na 1 cm^2 sloja.

Veličina, oblik i broj zrna srebro-halogenida odredjuju svojstva fotografskog sloja i utječu posebno na opću osjetljivost sloja (slika 3 prikazuje zrna u fotografskom sloju i kristalnu mrežicu AgBr).





Slika br. 3

Osjetljivost zrna raste s veličinom zrna, ali se veličina zrna ipak morala ograničiti, da zrna srebra na razvijenoj, gotovoj slici ne bi bila uočljiva.

Broj zrna srebro-halogenida znatno utječe na opću osjetljivost sloja, pa je broj zrna za svaki tip fotografskog sloja točno definiran i u visokoosjetljivih emulzija je veći.

Druga osnovna komponenta fotografskog sloja je želatina. Želatina je protein animalnog porijekla koji do danas nije sintetiziran. Njene fizikalne karakteristike jesu: lagano je obojena i transparentna, apsorbira vodu, u vodenoj otopini se otapa na 35°C te ju je moguće dodatkom odredjenih supstanci otvrdjivati.

Želatina je hidrofilni koloid, što znači da se njene čestice obavijaju molekulama vode. Ako je koncentracija vode visoka, dobivamo otopinu - sol, a ako je koncentracija želatine veća, dobivamo galertastu masu - gel. Ovaj proces je povratan, pa je želatina reverzibilni koloid. Ova svojstva želatine omogućuju pripravu i nanos fotografske emulzije na podlogu.

Želatina je takodjer i tzv. zaštitni koloid, što znači da će želatina u otopini sa srebro-halogenidima sprečavati njihovu koagulaciju. Želatina kao zaštitni koloid se adsorbira na zrnima srebro-halogenida te su na taj način zrna jednolično rasporedjena, i u toku priprave, i u gotovom fotografskom sloju.

Kemijska svojstva želatine, a koja su bitna u fotografskom sloju, su prisutnost nekih anorganskih i organskih spojeva. Ove "nečistoće" u želatini pozitivno djeluju na njena fotografska

svojstva, u smislu povećanja opće osjetljivosti, stabilnosti svojstava itd.

Prisutne spojeve koji djeluju u smislu povećanja opće osjetljivosti nazivamo kemijski senzibilizatori. Spojevi koji sprečavaju prebrzu kemijsku senzibilizaciju i usporavaju fizikalno dozrijevanje nazivamo inhibitorima. Spojeve koji utječu na stabilizaciju fotografskih svojstava gotovog foto-sloja kroz odredjeno vrijeme nazivamo stabilizatorima.

Prisutnost ovih spojeva karakterizira jednu fotografski aktivnu želatinu koja je osobito prikladna za pripravu fotografskog sloja velikog zrna srebro-halogenida, odnosno velike osjetljivosti. Medjutim, kako sadržaj ovih spojeva u raznim želatinama izrazito varira, u proizvodnji fotografskog sloja danas prevladavaju tendencije da se što više koriste tzv. inertne želatine (tj. želatine koje sadrže malo ili vrlo malo aktivnih supstancija), a senzibilizatori, stabilizatori, inhibitori - koji se sintetički proizvode - se po potrebi doziraju.

Na temelju spomenutih svojstava, uloga želatine u fotografskom sloju je slijedeća: želatina kao koloid vezuje srebro-halogenide medjusobno i uz podlogu; zbog bubrenja želatine u vodenim otopinama proces razvijanja fotografskih slojeva se ubrzava; fotografski aktivna želatina poboljšava fotografska svojstva sloja; i prije nanosa fotografske emulzije na odgovarajuću podlogu redovito se emulzijama dodavaju različiti spojevi koji svrstavamo pod zajedničkim imenom otvrdjivači, koji uvjetuju da foto-sloj i gotova slika budu mehanički što otporniji.

C) PRIPRAVA FOTOGRAFSKE EMULZIJE

Za pripremu fotografske emulzije postoji niz postupaka, medjutim svi postupci se odvijaju po istom principu. To je priprema koja se u pravilu odvija u pet faza, a to su: 1/ taloženje ili precipitacija, 2/ fizikalno dozrijevanje ili I digestija, 3/ pranje, 4/ kemijsko dozrijevanje ili II digestija i 5/ priprema emulzije za nanos ili dodaci pred nanos. Tih pet faza predstavljaju školski primjer pripreme fotografske emulzije, a u praksi se pojedine faze modificiraju ili ih se ne primjenjuje.

Na slici 4 prikazana je shema pripreme fotografske emulzije.

SHEMA PRIPREME FOTOGRAFSKE EMULZIJE

1. TALOŽENJE
2. FIZIKALNO DOZRIJEVANJE
3. PRANJE
4. KEMIJSKO DOZRIJEVANJE
5. DODACI PRED NANOS

Slika br. 4

1. TALOŽENJE

Osnovne komponente za ovu fazu jesu: vodena otopina želatine, alkalijski halogenidi i srebro-nitrat. Reakcija taloženja srebro-halogenida odvija se po slijedećim jednadžbama:

$$AgNO_3 + KBr \longrightarrow AgBr + KNO_3$$

$$AgNO_3 + KCl \longrightarrow AgCl + KNO_3$$

$$AgNO_3 + KJ \longrightarrow AgJ + KNO_3$$

Dakle, ovisno o tome koji srebro-halogenid želimo dobiti, koristimo i odgovarajući alkalijski halogenid koji se uvijek dodaje u suvišku.

Taloženje se provodi pri povišenoj temperaturi da bi se sustav nalazio u obliku sola, i u prostorijama s rasvjetom koja ne djeluje aktivno na fotoosjetljivu emulziju (zaštitni filtari).

U ovoj fazi pripreme nastaju, dakle, srebro-halogenidi čiji je broj zrna za svaki tip foto-sloja propisan. Broj zrna se tokom ove faze kontrolira, i proces se prekida kad se propisani broj zrna istaloži.

Osim na broj zrna u ovoj fazi možemo utjecati i na veličinu zrna srebro-halogenida. Bržim dodavanjem otopine srebro-nitrata nastat će sitnija zrna srebro-halogenida, a postepenim i polaganim dodavanjem otopine srebro-nitrata istaložit će se krupnija zrna.

Iz toga proizlazi da se već u prvoj fazi pripreme fotografske emulzije može utjecati na svojstva fotografskog sloja, a koja su ovisna o veličini i broju zrna srebro-halogenida.

2. FIZIKALNO DOZRIJEVANJE

Taloženjem dobivena zrna srebro-halogenida nemaju još dovoljnu veličinu a da bi se postigla dovoljna opća osjetljivost

foto-sloja. Zbog toga se provodi fizikalno dozrijevanje, pomoću kojega povećavamo zrna srebro-halogenida.

Fizikalno dozrijevanje, koje se provodi pri višim temperaturama uz konstantno miješanje ili uz prisutnost amonijaka, osniva se na principu Ostwaldovog pravila, po kojem krupnija zrna srebro-halogenida rastu na račun otapanja sitnijih. Dužinom fizikalnog dozrijevanja povećava se osjetljivost sloja, s time da je za svaki tip emulzionog sloja propisana veličina prosječnog zrna srebro-halogenida. Rast zrna srebro-halogenida u toku priprave emulzije se kontrolira i odredjuje mikro-fotografskim metodama.

Fizikalno dozrijevanje je djelotvornije uz manju koncentraciju želatine, pa se pri pripravi visoko osjetljivih emulzija taloženje i fizikalno dozrijevanje provodi sa smanjenom koncentracijom želatine, čiji se ostatak dodaje na kraju fizikalnog dozrijevanja.

U toku fizikalnog dozrijevanja sustav se nalazi u tekućem stanju kao sol, pa se fizikalno dozrijevanje prekida ohladjivanjem. Pri tom sustav prelazi u stanje gela koji se zatim usitnjavanjem priprema za slijedeću fazu.

3. PRANJE EMULZIJE

Nakon taloženja i fizikalnog dozrijevanja emulzija sadrži tvarikoje bi negativno utjecale na svojstva foto-sloja. Pranjem emulzije ove ćemo nepoželjne tvari ukloniti, jer se radi o topivim tvarima, kao što su kalij-nitrat, suvišak kalij-bromida, eventualno suvišak amonijaka itd.

Pranje emulzije u obliku dobro ohladjenog i usitnjenog gela provodi se tekućom vodom nekoliko sati. Temperatura vode za pranje mora u pravilu biti niska i po potrebi demineralizirana, da ne dodje do apsorpcije vode u emulziju.

Ispravnost emulzije tokom pranja se kontrolira te je za svaki tip emulzije propisan stupanj ispra nosti.

Nakon završenog pranja emulzija se opet zagrijavanjem prevodi u stanje sola i time priprema za slijedeću fazu.

4. KEMIJSKO DOZRIJEVANJE

Nakon provedene treće faze pripreme fotografska emulzija još uvijek nije dovoljno osjetljiva. Dobivena zrna srebro-halogenida su dovoljno velika i pravilne kristalne gradje. Općenito je poznato da su pravilni kristali manje fotoaktivni od nepravilnih, pa je IV fazom pripreme emulzije potrebno narušiti pravilnu strukturu zrna srebro-halogenida. U toku kemijskog dozrijevanja u emulziju se dodaju tzv. kemijski senzibilizatori koji reakcijom sa zrnom srebro-halogenida stvaraju tzv. centre osjetljivosti. Nastali centri osjetljivosti se ugradjuju na površini kristala srebro-halogenida pa time zrno, odnosno emulzija postaje osjetljivija.

Kao kemijski senzibilizatori u emulziju se dodaju spojevi sumpora, zlata ili redukcijski spojevi. Ovisno o tipu kemijskog senzibilizatora kao centar osjetljivosti nastaje srebro-sulfid, elementarno zlato ili srebro.

Ako se za pripremu fotografske emulzije koristi aktivna želatina, dodavanje kemijskih senzibilizatora nije potrebno.

U tom slučaju u želatini prisutni kemijski senzibilizatori u toku ove faze izgradjivat će centre osjetljivosti.

Proizvodjač foto-materijala propisuje interno, unutar tvornice tip i količinu kemijskog senzibilizatora za svaku vrstu emulzije, i ti podaci nisu objavljeni u literaturi.

Kemijsko dozrijevanje prekida se ohladjivanjem emulzije, čime se prekida djelovanje kemijskog senzibilizatora.

Ova faza pripreme provodi se pri povišenoj temperaturi, uz konstantno miješanje emulzije u obliku sola. Općenito se za osjetljivije emulzije primjenjuje češće visoka temperatura i kraće vrijeme kemijskog dozrijevanja.

5. DODACI PRED NANOS

Nakon provedene četiri faze pripreme fotografska emulzija još uvijek nema potrebna svojstva, pa se u petoj fazi, dodatkom odredjenih tvari utječe na poboljšanje fotografskih i fizikalno-mehaničkih svojstava.

Za poboljšanje fotografskih svojstava dodaju se:

a/ STABILIZATORI. Ovi spojevi omogućuju da se početna svojstva foto-sloja zadrže u odredjenom vremenskom periodu (u protivnom ona bi se vrlo brzo mijenjala) i sprečavaju stvaranje nepoželjne mrene.

b/ OPTIČKI SENZIBILIZATORI. Fotografska emulzija do pete faze pripreme posjeduje tzv. vlastitu osjetljivost, tj. osjetljivost koja potječe iz zrna Ag-halogenida. Ova osjetljivost

odnosi se samo na ljubičasto-plavo svjetlo, odnosno na samo cca 1/3 vidljivog spektra. Budući da fotografskim materijalima snimamo sve boje u prirodi, osjetljivost na boje (spektralna osjetljivost) fotografskog sloja mora se proširiti.

To se postiže dodatkom optičkih senzibilizatora u petoj fazi pripreme.

Kao optički senzibilizatori služe alkoholne otopine boja koje su izrazito fotoaktivne i koje se adsorbiraju na zrno srebro-halogenida.

Prema tipu optičke senzibilizacije fotografski sloj može biti:

Nesenzbilizirani - ovom sloju nisu dodani optički senzibilizatori, pa je ovakav sloj osjetljiv na ljubičasto-plavo svjetlo, odnosno na valne dužine do cca 5oo nm.

Ortokromatski - ovom sloju dodan je ortokromatski senzibilizator koji proširuje osjetljivost sloja do cca 58o nm. Uz dodatak ovog optičkog senzibilizatora fotografski sloj je osjetljiv osim na ljubičasto-plavo svjetlo i na zeleno.

Ortopankromatski - uz dodatak odgovarajućeg senzibilizatora koji proširuje područje vlastite osjetljivosti do valne dužine od cca 69o nm, tj. obuhvaća i dio crvenog dijela spektra.

Pankromatski - ovom sloju dodan je pankromatski senzibilizator koji proširuje osjetljivost sloja do cca 7oo nm, pa je ovakav sloj osjetljiv na cijeli vidljivi spektar.

Na slici 5 prikazana su tri tipa sloja različite spektralne osjetljivosti.

Nesenzibilizirani Ortokromatski Pankromatski

Slika br. 5

Za poboljšanje fizikalno-mehaničkih svojstava u petoj fazi pripreme dodaju se:

c/ OTVRDJIVAČI. Dodatkom ovih tvari povisuje se talište emulzionog sloja, pa je time fotografski materijal otporniji na povišene temperature u pripremi i obradi.

Danas se klasični otvrdjivači, kao krom-alaun, formalin itd. zamjenjuju sintetskim organskim spojevima.

d/ SREDSTVA ZA REGULIRANJE VISKOZITETA. Debljina emulzionog sloja izrazito je ovisna o viskozitetu emulzije, prema tome ovaj mora biti strogo odredjen i konstantan.

Prilikom pripreme emulzije može doći do ugušćenja, pa se ona u tom slučaju razredjuje destiliranom vodom ili alkoholom, a ako dodje do razredjenja, dodaje se želatina.

S obzirom da je viskozitet ovisan o temperaturi, ona mora biti konstantna u toku nanosa.

e/ ANTISEPTICI. S obzirom da je želatina idealna podloga za razvoj bakterija, emulziji se moraju dodati antiseptici. Kao antiseptici primjenjuju se fenoli ili alkoholi i razni sintetski spojevi.

f/ SREDSTVA ZA REGULIRANJE VLAGE, NAPETOSTI POVRŠINE I PJENJENJA. Za reguliranje vlažnosti gotovog foto-materijala, a da se spriječi djelovanje statičkog elektriciteta, na gotovi foto-materijal u emulziju se dodaje, na primjer, glicerin.

Da bi se smanjila napetost površine izmedju emulzionog sloja i podloge, u emulziju se dodaju sredstva za smanjenje napetosti, kao npr. saponin.

Dodatkom alkohola smanjuje se mogućnost pjenjenja emulzije, a time i mogućnost uklapanja zračnih mjerhurića u emulziju, odnosno sprečava se mogućnost grešaka na emulzionom sloju.

D) NANOS FOTOGRAFSKE EMULZIJE

Nakon pripreme fotografske emulzije ona se specijalnim postupcima nanosi na priredjenu podlogu.

Nanos emulzije na podlogu vrši se tehnikom uranjanja ili nabacivanja, uz uvjet da debljina emulzionog sloja bude vrlo mala, što se novijom tehnikom zračnog noža lakše postiže. Brzina stroja za nanos mora biti konstantna, da ne dodje do promjene viskoziteta, odnosno debljine sloja. Najnovije tehnike nanosa fotografskih emulzija baziraju se na ekstruziji, gdje se u isto vrijeme mogu nanositi na podlogu više slojeva (emulzija) raznih karakteristika.

U toku nanosa emulzija se nalazi u obliku sola i proces nanosa se odvija pri precizno odredjenoj i održavanoj temperaturi, da bi viskozitet a time i debljina sloja bili konstantni.

Nakon što je emulzija nanijeta na podlogu gotovi foto-materijal se provodi kroz hladnu zonu da dodje do skrutnjavanja emulzije. Iza toga se foto-materijal provodi kroz prostore u kojima se strujanjem toplog, suhog zraka otklanja iz sloja višak vode, odnosno provodi se proces sušenja. Proces pripreme i nanosa emulzije provode se u savršeno čistim prostorima, u kojima se temperatura i vlažnost održavaju na točno propisanim i odredjenim vrijednostima.

E) KONFEKCIONIRANJE I SKLADIŠTENJE FOTO-MATERIJALA

Nakon nanosa role gotovog fotografskog materijala ostavljaju se u posebno klimatiziranim prostorima, najmanje 48 sati da bi se stabilizirala fotografska i fizikalno-mehanička svojstva slojeva.

Zatim se fotografski materijal reže, perforira i pakira u odredjenu ambalažu.

Ovisno o namjeni upotrebe, filmovi se različito konfekcioniraju.

Filmovi za amatersku i profesionalnu fotografiju konfekcioniraju se kao:

a/ Uski film je obostrano perforiran, širok 35 mm, a dužina mu je 1,6o m ili 1,o8 m, pakira se u kazete nepropusne za svjetlo (slika 6).

b/ Smotani film, širine 6 cm, dužine 8o cm. Pakiran je zajedno s tzv. "dupleks" zaštitnim papirom, pa je time omogućeno njegovo ulaganje i vadjenje iz foto-aparata pri dnevnoj rasvjeti (slika 6)

c/ Filmovi pakirani u specijalne kasete, koji se vrlo jednostavno ulažu i vade iz odgovarajućih foto-aparata. Ti filmovi se komercijalno označuju brojevima 126 (film širine 35 mm) i 11o (film širine 16 mm).

Filmovi za profesionalnu fotografiju režu se i u komade,

Slika br. 6

kao tzv. plan film. Veličina ovih plan filmova je najčešće 6 x 9 cm, 9 x 12 cm, 13 x 18 cm itd., a pakiraju se u kutije, najčešće po 2o komada.

Plan film se koristi i u reprodukcionoj fotografiji, i to u formatima: 13 x 18 cm, 18 x 24 cm, 24 x 3o cm itd.

Kino-filmovi se režu u role, širine 7o mm, 35 mm i 16 mm u dužini od 3o, 6o, 12o, 3oo i 6oo m. Mogu biti obostrano i jednostrano perforirani. Amaterski kino-filmovi danas se najčešće režu u role, širine 8 mm, perforiraju i pakiraju u za svjetlo nepropusne kazete, kao tzv. "Super 8" film.

Foto-papir se reže u komade, najčešće formata 9 x 14 cm, 13 x 18 cm, 18 x 24 cm itd., i pakira u kutije po 1oo komada.

Danas postoje tendencije da se foto-papiri, prikladni za mašinsku obradu pakiraju u ambalažu sa nekoliko stotina listova.

Osim u komade danas se foto-papir reže i u role, najčešće širine 76 mm i 89 mm, s kojima je omogućena brža indus-

trijska izrada fotografija u fotografskim laboratorijama koji su organizirani na industrijski način.

Fotografski materijali pripadaju grupi vrlo brzo pokvarljivih materijal pa su vrlo važni uvjeti skladištenja, koji su čak bitniji od dužine skladištenja. Kvarenju foto-materijala posebno pogoduju povišena temperatura i vlažnost, te utjecaji kemijskih para i radioaktivnosti. Temperatura skladištenja crno-bijelih foto-materijala za vrijeme do godine dana trebala bi se kretati izmedju 1o i 15 ^{o}C, a relativna vlažnost 4o-6o %. Visoko osjetljivi foto-materijali te kolor foto-materijali skladište se pri nižim temperaturama (od +5 do - 1o ^{o}C) u hladionicima, uz uvjet da su dobro zaštićeni od vlage i da se prije upotrebe kondicioniraju pri sobnoj temperaturi nekoliko sati.

Za snimljeni fotografski materijal u praksi vrijedi pravilo da se nakon snimanja što prije razvije, a ne razvije li se odmah nakon snimanja, skladišti se u istim uvjetima kao što je gore navedeno.

Pri nepravilnom skladištenju fotografskog materijala doći će do promjene fotografskih svojstava, posebno opće osjetljivosti i pojave mrene. Takodjer može doći do promjene i fizikalno-mehaničkih svojstava.

III DOBIVANJE SLIKE FOTOGRAFSKIM POSTUPKOM

A) OSVJETLJAVANJE FOTOGRAFSKIH MATERIJALA

Osvjetljavanje fotografskih slojeva izvodi se u foto-aparatu ili u odgovarajućim aparatima (aparat za povećavanje, kopirka itd.).

Prilikom osvjetljavanja fotografskog sloja fotoaktivni Ag-halogenidi apsorbiraju svjetlo. Dugotrajnim rentgenografskim i fotokemijskim ispitivanjima ustanovilo se da zbog opsorpcije svjetla dolazi do fotokemijske reakcije, tzv. fotolize srebro-bromida koja se odvija prema jednadžbi:

$$AgBr \xrightarrow{\text{svjetlo}} Ag + 1/2\ Br_2$$

Gledano kemijski, to je redoks reakcija, pri kojoj se Ag^+ ion reducirao, a Br^- ion oksidirao u atom broma. S obzirom da se u fotografiji osvjetljavanje odvija s relativno malim ekspozicijama, kao posljedica fotolize nastat će vrlo mala količina atoma srebra koja prostim okom, ni pod povećanjem nije vidljiva, pa se i nastala promjena naziva latentnom slikom. Dobivena latentna slika ili tzv. klica za razvijanje se daljnjim procesima razvijanja, odnosno obrade prevodi u vidljivu stabilnu sliku.

Za objašnjenje mehanizma stvaranja latentne slike izradjeno je nekoliko teorija (Gurney-Mott, Mitchell itd.), koje se slažu u objašnjenju da latentnu sliku sačinjavaju atomi srebra, ali

se razilaze u objašnjenju njenog nastajanja. Ovdje ćemo iznijeti teoriju Gurney-Motta, koja doduše nije najnovija, ali je i danas aktualna, te novije teorije nisu u stvari objasnile mehanizam nastajanja latentne slike na bitnije drukčiji način.

Prema teoriji Gurney-Motta nastajanje latentne slike odvija se u tri faze:

I faza

Apsorbirani foton svjetla ($h\nu$) prodire u zrno srebro-bromida i iz iona Br^- oslobadja jedan elektron (e) koji pri tome prelazi u atom broma Br prema jednadžbi:

$$Br^- + h\nu \longrightarrow Br + e$$

S obzirom da je fotoliza AgBr reverzibilan proces, potrebno je nastali elementarni brom odmah vezivati. Prema ovoj teoriji nastali elementarni brom vezuje se uz želatinu.

II faza

Oslobodjeni elektron putuje unutar kristalne mrežice srebro-bromida. Zbog nepravilnosti kristalne mrežice, koje su nastale ugradnjom centara osjetljivosti, tokom kemijskog dozrijevanja elektron se na njima zaustavlja.

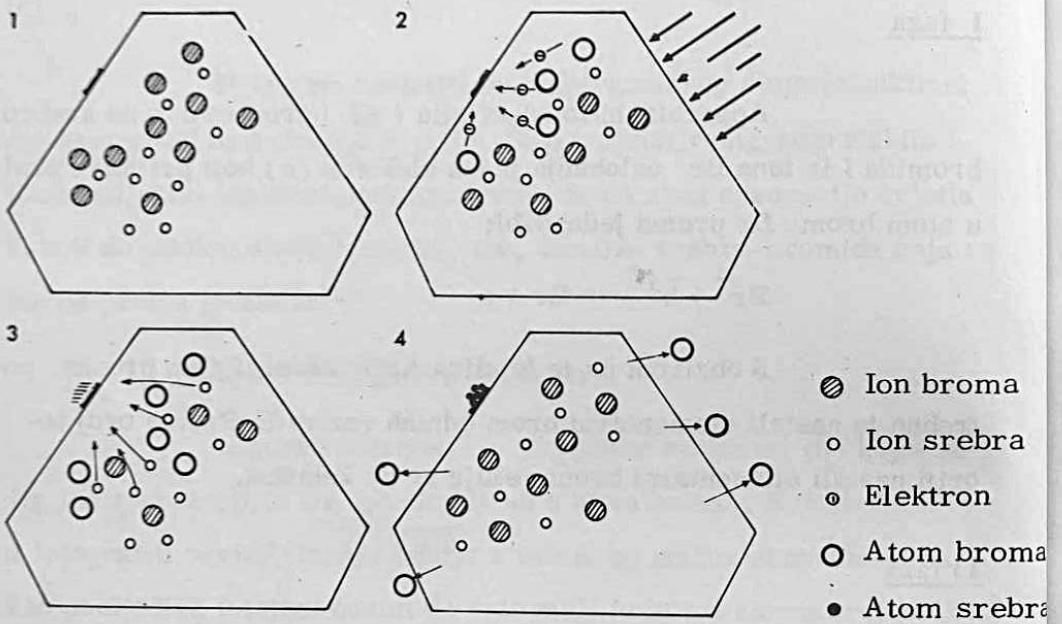
III faza

Centar osjetljivosti zbog primitka elektrona postaje negativno nabijen. Poradi toga on privlači pozitivne srebro-ione Ag^+

koji prelaze u atome srebra, Ag, prema jednadžbi:

$$Ag^{+} + e \longrightarrow Ag$$

Ako dodje do nastajanja odgovarajućeg manjeg broja srebro-atoma, stvorit će se latentna slika, odnosno klica za razvijanje. (Slika 7)



Slika br. 7

Stvorenom malom nakupinom atoma srebra, latentna slika može biti u unutrašnjosti ili na površini zrna srebro-bromida.

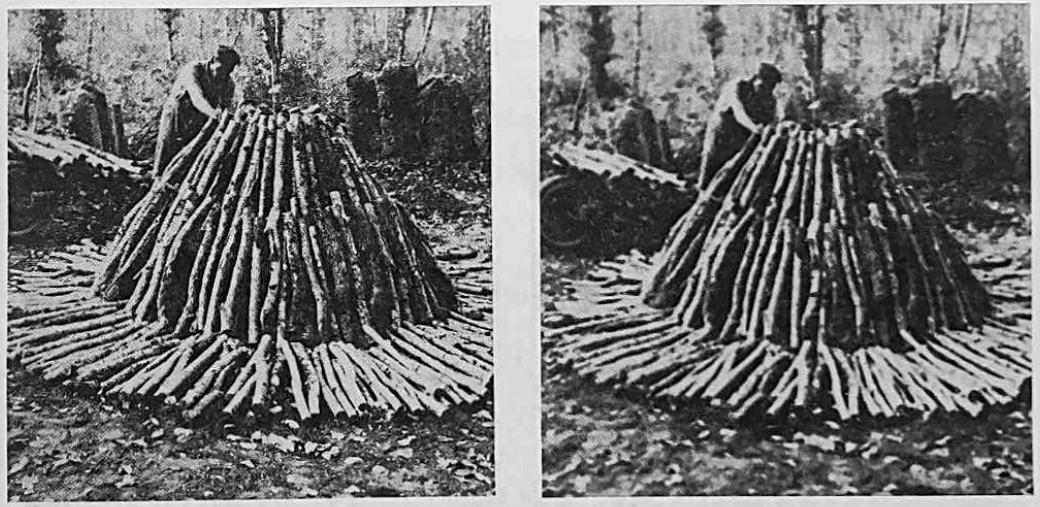
Kako smo na početku ovog poglavlja spomenuli, osvjetljavanje fotografskih materijala izvodi se u fotografskom aparatu (negativ film) i aparatima za povećavanje (foto-papir). Pri tome mogu nastati slijedeće pogreške:

Neoštra slika zbog: b) pomicanja aparata, c) pomicanje objekta, d) neispravnog podešavanja udaljenosti objekta do objektiva.

Povećavanjem negativa na foto-papiru nastaju na aparatu za povećavanje slijedeće pogreške: e) bijele mrlje na slici zbog prašine u maski za negativ ili prašine na objektivu ili kondenzoru, f) rubna mrena zbog neispravnog podešavanja negativa u maski.

Na slici 8 prikazane su navedene pogreške uz ispravno snimljenu i povećanu pozitiv sliku /a/.

a) b)



Slika br. 8

c)

d)

e)

f)

Slika br. 8

B) OBRADA FOTOGRAFSKIH MATERIJALA

Obrada fotografskih materijala obuhvaća procese kojima se iz latentne slike dobiva vidljiva stabilna slika, a sastoji se od razvijanja, prekidanja razvijanja, fiksiranja, pranja i sušenja fotografskih materijala.

1. RAZVIJANJE FOTOGRAFSKIH MATERIJALA

Razvijanje je proces koji se sastoji od redukcije osvijetljenih zrna srebro-halogenida iz fotografskog sloja u metalno srebro koje formira vidljivu sliku. Pri tom procesu odvija se niz kemijskih reakcija, od kojih je temeljna i najbitnija redoks reakcija, prikazana slijedećom općenitom jednadžbom:

$$Ag^{+} + \text{redukcijsko sredstvo} \longrightarrow Ag + \text{oksidacioni produkt.}$$

Iz te jednadžbe proizlazi da za redukciju srebro-iona Ag^{+} moramo imati otopinu koja sadrži redukcijsko sredstvo. Ta otopina je - razvijač.

Da bi se lakše proučio mehanizam razvijanja, potrebno je prethodno objasniti sastav razvijača.

2. SASTAV RAZVIJAČA

Razvijač je otopina u kojoj razvijamo fotografske materijale. On se sastoji od razvijačke supstancije, konzervansa, alkalija, usporivača i vode kao otapala.

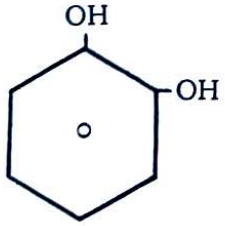
a) RAZVIJAČKA SUPSTANCIJA

Razvijačka supstancija je osnovna komponenta razvijača, jer je reducens osvijetljenih zrna srebro-halogenida.

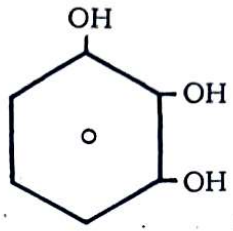
Kao razvijačku supstanciju možemo koristiti ono redukcijsko sredstvo koje ima znatno niži redoks potencijal od komponente koju treba reducirati, tj. od srebro-halogenida. Osim ovog osnovnog zahtjeva razvijačka supstancija mora biti dobro topiva u vodi, njeni oksidacioni produkti takodjer trebaju biti što topiviji; mora biti otporna na zračnu oksidaciju, neobojena ili sasvim slabo obojena i netoksična.

Iz gore navedenih razloga praktičnu vrijednost kao razvijačke supstancije najčešće imaju aromatski spojevi iz redova polifenola i poliamina, u kojih su OH i NH_2 - skupine u orto ili para položaju. Ovdje će biti prikazano nekoliko razvijačkih supstancija koje su najčešće u primjeni.

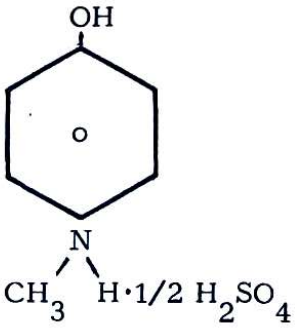
p - dioksibenzen - hidrokinon je jedna od najčešćih i najranije primjenjivanih razvijačkih supstancija. Koristi se često u kombinaciji s drugim razvijačkim supstancijama, najčešće metolom ili fenidonom.



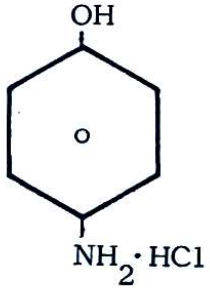
o - dihidroksibenzen - pirokatehin - koristi se u specijalnim razvijačima bez sadržaja ili s malom koncentracijom natrijeva sulfita koji otvrdjuju želatinu.



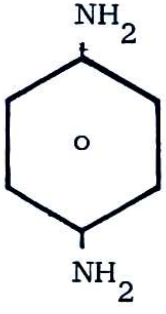
- trihidroksibenzen - pirogalol - razvijačka supstancija koja omogućava stvaranje finozrnate strukture zrna na slici i daje mekanu gradaciju, pa se koristi u portretnoj fotografiji.



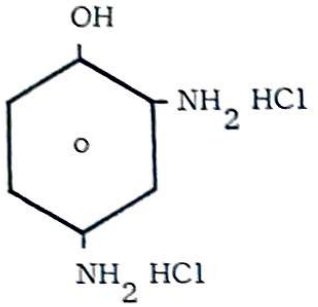
p-metil-amino-fenol sulfat - trgovačko ime metol, elon, planetol, itd.
Ova razvijačka supstancija se koristi u sitnozrnatim razvijačima i u kombinaciji s hidrokinonom u različitim razvijačima.



p - aminofenol - hidroklorid - trgovačko ime rodinal, kodelon itd. Mijenjajući koncentraciju ove razvijačke supstancije, može se izrazito mijenjati kontrast razvijene slike.

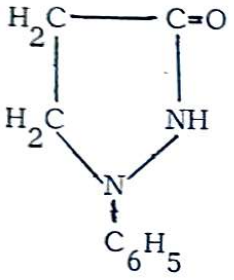


p - fenilendiamin ili p-fenilenhidroklorid se koristi u sitnozrnatim razvijačima. Njegovi alkil-derivati (dietil p-fenilendiamin i ostali) su razvijačke supstancije za kolor fotografiju. p-fenilendiamin i njegovi derivati su vrlo otrovni i često izazivaju oboljenja kože.



diamino fenoldihidroklorid pod nazivom amidol je jedna vrlo aktivna razvijačka supstancija, ali vrlo nestabilna, tako da se razvijači s amidolom vrlo brzo kvare.

Iz redova heterociklikličkih spojeva sve više se koristi 1-fenil - 3 pirazolidon, tzv. fenidon. Ova razvijačka supstancija se najčešće koristi u smjesi s hidrokinonom.



U recepturama razvijača vrlo često ćemo naći po 2 razvijačke supstancije. One stvaraju tzv. superaditivnu smjesu, u kojoj je njihova aktivnost veća nego suma aktivnosti posebno otopljenih razvijačkih supstancija u dva razvijača. To se tumači na taj način da u smjesi jedna razvijačka supstancija reducira oksidacione produkte druge i na taj način je regenerira.

Primjeri takvih superaditivnih smjesa su metol-hidrokinonski i fenidon-hidrokinonski razvijači. U tim smjesama hidrokinon reducira oksidacione produkte metola, odnosno fenidona.

b) KONZERVANS

Razvijač kao otopina koja sadrži razvijačku supstanciju izrazito podložnu oksidaciji može se "konzervirati" dodatkom komponente koja će vezivati kisik iz zraka. U tu svrhu kao konzervans najčešće se koristi natrij-sulfit, Na_2SO_3. Osim što vezuje kisik iz zraka, natrij-sulfit s oksidacionim produktima razvijačke supstancije stvara sulfonate i na taj način stabilizira proces razvijanja. U većoj koncentraciji ($100\ g/l$) natrij-sulfit omogućava stvaranje finozrnate strukture zrna srebra na slici, pa se to njegovo svojstvo koristi u tzv. finozrnatim razvijačima.

c) ALKALIJE

Pod alkalijama u razvijaču podrazumijevaju se oni spojevi koji u vodenim otopinama pokazuju lužnatu reakciju. Po svom kemijskom sastavu su to alkalijski hidroksidi - NaOH i KOH ili soli koje u vodenim otopinama pokazuju lužnatu reakciju, kao: Na_2CO_3, K_2CO_3, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ itd.

Iako spojevi kalija (KOH, K_2CO_3) imaju kemijski vrlo slična svojstva spojevima natrija (NaOH, Na_2CO_3), u fotografskom smislu su aktivniji, pa se u razvijač dodaju u manjoj koncentraciji.

Dodatkom alkalija povećava se aktivitet razvijača. To se objašnjava time što dodatkom alkalija raste pH vrijednost razvijača a time i redoks potencijal razvijača. Ujedno dodatkom alkalija dolazi do disocijacije razvijačke supstancije, koja je u svom anionskom obliku jače reduktivno sredstvo nego u neutralnom obliku. Procesom razvijanja stvara se i bromovodična kiselina, koja se neutralizira dodatkom alkalija u razvijač. I, konačno, alkalije iz razvijača omekšavaju emulzioni sloj i time omogućuju lakše i brže prodiranje razvijača do osvijetljenog zrna.

Koncentracija alkalija u razvijaču mora se tako podesiti da se postigne propisana pH vrijednost. Dodatkom laganog viška alkalija, pH vrijednost razvijača ostaje konstantna. Prema tome kao optimalna koncentracija alkalija odabire se ona koja omogućuje konstantnu pH vrijednost razvijača, postignutu neutralizacijom bromovodične kiseline, a dodanim suviškom alkalija stvara se pufer otopina.

d) USPORIVAČ

Kao sredstvo za usporavanje, odnosno reguliranje brzine razvijanja koristi se najčešće kalij-bromid, KBr. Kako dodatak kalij-bromida prvenstveno usporava proces razvijanja neosvijetljenih zrna srebro-halogenida, to je kalij-bromid u razvijaču ujedno i sredstvo koje sprečava stvaranje mrene.

3. PRIPREMA I SKLADIŠTENJE RAZVIJAČA

Priprema razvijača vrši se na taj način da se precizno odvagane supstancije otapaju u deioniziranoj ili prokuhanoj vodi onim redoslijedom koji je naveden u recepturi. Najčešće, taj redoslijed je slijedeći: prvo se otapa razvijačka supstancija, zatim natrij--sulfit, alkalije i kalij-bromid. Pri tome se obraća pažnja da je svaka komponenta potpuno otopljena, prije dodatka slijedeće. Temperatura otapanja je do 40 ^{o}C.

Proizvodjači fotografskih materijala proizvode i gotove razvijače u tekućem ili krutom stanju. U tom slučaju razvijače treba razrijediti, otopiti vodom ili ih upotrijebiti u originalnom obliku.

Razvijači nisu stabilne otopine. Njihova stabilnost ovisi o njihovom sastavu i uvjetima skladištenja. U nepovoljnim

uvjetima uskladištenja (povišena temperatura i veća kontaktna površina sa zrakom) vrlo brzo dolazi do oksidacije razvijača, zbog čega se znatno smanjuje njegov aktivitet pri razvijanju. Iz tih razloga razvijače treba držati u tamnim bocama ili posudama (tankovima), po mogućnosti sa što manjom dodirnom površinom sa zrakom.

4. ISTROŠENOST I REGENERACIJA RAZVIJAČA

Korištenjem razvijača dolazi do progresivnog pada njegove aktivnosti pri razvijanju. To nastaje zbog smanjenja koncentracije njegovih komponenti a posebno zbog pada koncentracije razvijačke supstancije.

Na pad aktiviteta razvijača utječe povećanje koncentracije brom-iona, Br^{-}, do koje dolazi tokom razvijanja.

Pri amaterskom razvijanju istrošenost razvijača može se kompenzirati produljenjem vremena razvijanja - ali, jasno, do izvjesne granice. Tako se, na primjer, u metol-hidrokinonskom razvijaču razvija prosječno cca o, 5 m^2 foto-materijala u litri razvijača uz konstantnu kvalitetu slike. Nakon toga u istom razvijaču može se još razviti manja količina foto-materijala, ali uz dvostruko vrijeme razvijanja.

Pri profesionalnom razvijanju u strojevima za kontinuiranu obradu foto-materijala regeneracijom razvijača moguće je održati njegov konstantni sastav, a time i stabilnost kvalitete fotografske slike. Ispravnost regeneracije razvijača se kontrolira kemijsko--analitičkim metodama: odredjivanjem supstancija, te senzitome-

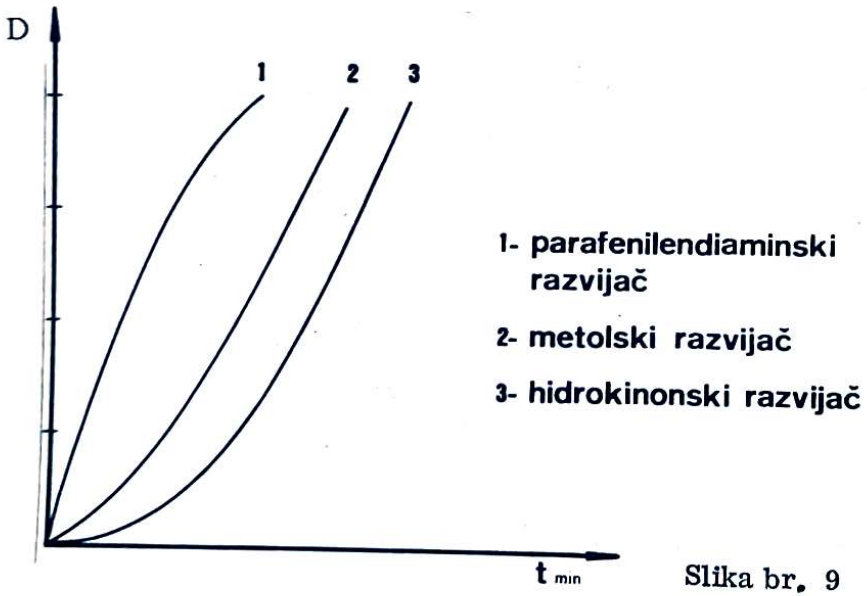
trijskim metodama, odnosno povremenim razvijanjem senzitometrijskih uzoraka.

5. INDUKCIONI PERIOD

Vrijeme koje je potrebno da započne razvijanje naziva se indukcioni period. On je posljedica postojanja negativnog potencijala oko svakog zrna srebro-bromida, odnosno vremena koje je potrebno da razvijač dospije do zrna srebro-bromida.

Indukcioni period ovisi o vrsti razvijačke supstancije, pa je tako, na primjer, indukcioni period duži u razvijača s hidrokinonom nego s metolom.

Slika 9 prikazuje ovisnost gustoće zacrnjenja o vremenu razvijanja u razvijaču sa supstituiranim p-fenilendiaminom (krivulja 1), u razvijaču s metolom (krivulja 2) i u razvijaču s hidrokinonom (krivulja 3).



Slika br. 9

Indukcioni period je nadalje ovisan o: tipu fotografskog sloja, ekspoziciji, razredjenju razvijača, koncentraciji natrij-sulfita (uz veću koncentraciju je duži) te o koncentraciji kalij-bromida.

6. VRSTE RAZVIJAČA

a) NEGATIV RAZVIJAČI

Ovu grupu razvijača općenito karakterizira niža pH vrijednost, pa prema dužini razvijanja ubrajaju se u grupu vremenskih razvijača.

Negativ razvijači mogu sadržavati samo jednu razvijačku supstanciju - to su najčešće razvijači s metolom. Za ove razvijače je karakteristično da daju mali kontrast na razvijenoj slici.

Češće su u primjeni negativ razvijači s dvije razvijačke supstancije: metolom i hidrokinom ili fenidonom i hidrokinonom. Ovi razvijači su daleko aktivniji, daju zadovoljavajući kontrast s malom mrenom i stabilni su ako su ispravno skladišteni.

Posebna grupa negativ razvijača su tzv. sitnozrnati razvijači, čijim se posredstvom dobiva malo zrno razvijenog srebra, a time i homogenija struktura razvijene slike. U takvim razvijačima dodano je otapalo zrna srebro-halogenida. Kao otapalo ranije se koristio kalij-rodanid, medjutim danas se on daleko manje koristi zbog popratnih grešaka (veliki pad osjetljivosti, velika mrena itd.). Kao otapalo zrna srebro-halogenida danas se koristi p-fenilendiamin i njegovi derivati. Uz ovu razvijačku supstanciju dobiva se vrlo sitno zrno srebra, medjutim zbog otapanja zrna srebro-halogenida, ovaj razvijač znatno smanjuje osjetljivost pa se ekspozicija mora povećati.

Vrijeme razvijanja u razvijača s p-fenilendiaminom je vrlo dugo, pa se u smislu skraćivanja vremena razvijanja često dodaju i druge razvijačke supstancije, kao na primjer u razvijaču čiju recepturu navodimo (dodan je metol):

p- fenilen-diamin	5g
Metol	1og
Natrij-sulfit bezv.	6og
Natrij karbonat	1og
Kalij-bromid	1g
Vode do	1oooml

Osim ovih razvijača u praksi se češće primjenjuju tzv. pseudositnozrnati razvijači, čijim se posredstvom dobiva takodjer sitnozrnata struktura razvijene slike. U ovim razvijačima neznatno je i otapanje zrna srebro-halogenida, pa je pad osjetljivosti zanemariv. Najčešći pseudositnozrnati razvijači su tipa: metol-hidrokinon ili fenidon-hidrokinon, boraks s većom koncentracijom natrij-sulfita (1oo g/1). U ovoj grupi razvijača je i razvijač vrlo široke primjene, recepture Kodak D76 ili D76d, te razvijač I. D 68. Od domaće proizvodnje - "Fotokemike" toj grupi pripada razvijač recepture FR-5.

Receptura razvijača:	Kodak D76	Kodak D76d	ID 68	FR - 5
Metol	2 g	2 g	-	6,o g
Natrij-sulfit bezv.	1oo g	1oo g	85 g	95,o g
Hidrokinon	5 g	5 g	5 g	
Boraks	2 g	8 g	7 g	5,5 g
Borna kiselina	-	8 g	2 g	
Fenidon	-	-	o,13 g	
Kalij-bromid			1 g	
Vode do	1ooo ml	1ooo ml	1ooo ml	1ooo ml

b) POZITIV RAZVIJAČI

Ovu grupu općenito karakterizira dodatak jačih alkalija (soda ili potaša), pa je u njima vrijeme razvijanja kraće. To su tzv. rapidni razvijači, najčešće na bazi metola i hidrokinona ili fenidona i hidrokinona.

U ovu grupu ubrajamo i razvijače za foto-papir. Ovisno o tipu foto-papira (bromosrebrni ili kloro-bromosrebrni) primjenjuju se i različiti razvijači. Bromosrebrni papiri, koji daju hladniju reprodukciju s razvijačima na bazi metola i hidrokinona, dat će neutralniju sliku. Klorobromosrebrni papiri, koji sami po sebi daju topliju reprodukciju razvijanjem u razvijačima na bazi fenidona i hidrokinona, dat će takodjer neutralniju sliku.

Razvijači za razvijanje foto-papira:	FR-4 (Fotokemika)	ID 2o	ID 78
Metol	1,5 g	o.8 g	—
Natrij-sulfit bezv.	24,o g	12,5 g	12,5 g
Hidrokinon	6,o g	3 g	3 g
Fenidon	—	—	o.12 g
Natrij-karbonat bezv.	42,o g	15 g	15,5 g
Kalij-bromid	1,o g	1 g	1 g
Vode do	1ooo ml	1ooo ml	1ooo ml

c) SPECIJALNI RAZVIJAČI

Ovoj grupi pripadaju razvijači za povišeni kontrast. Ovi razvijači su bazirani na hidrokinonu, imaju vrlo visoke pH vrijednosti, zahvaljujući prisustvu natrij ili kalij hidroksida. Zbog toga oni su vrlo aktivni i daju izrazito visoke gustoće zacrnjenja.

Kompenzirajući razvijači djeluju tako da smanjuju velike gustoće zacrnjenja, a povećavaju male. Takvi razvijači sastavljeni su na bazi metola i hidrokinona, samo je omjer njihovih koncentracija obrnut od standardnih razvijača. Naime, u ovim razvijačima koncentracija metola je veća od koncentracije hidrokinona.

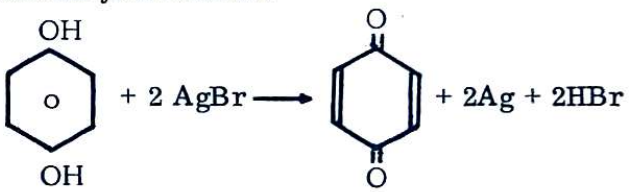
Razvijači koji duboko prodiru u emulzioni sloj - tzv. dubinski razvijači na bazi amidola ili p-fenilendiamina, takodjer pripadaju grupi specijalnih razvijača.

U ovoj grupi razvijača treba spomenuti razvijače koji otvrdjuju želatinu, razvijače pomoću kojih se može povećati osjetljivost sloja, zatim tzv. univerzalne razvijače za razvijanje negativa i pozitiva i niz drugih koji se koriste za specijalne efekte i tehnike.

7. MEHANIZAM RAZVIJANJA

Kao što je na početku ovog poglavlja navedeno, razvijanje je kemijski proces s nizom kemijskih reakcija, od kojih je temeljna redoks reakcija osvijetljenih zrna srebro-halogenida i razvijačke supstancije, pri kojoj nastaje elementarno srebro, oksidacijski produkt razvijačke supstancije i bromovodik.

Ova redoks reakcija u razvijaču s hidrokinonom može se prikazati slijedećom jednadžbom:



U ovoj reakciji je reducens hidrokinon, a oksidacijsko sredstvo ioni srebra, Ag^+. Pri tome je potencijal iona srebra, Ag^+, veći od potencijala razvijačke supstancije. Budući da se ova reakcija prvo odvija na osvijetljenim zrnima koje imaju klicu za razvijanje, sve teorije o razvijanju objašnjavaju prvenstveno ovaj fenomen.

U ovom objašnjenju razvijanje se usporedjuje sa sličnim slučajevima heterogene katalize. Pri razvijanju klica za razvijanje je katalizator u krutoj fazi, reducens - razvijačka supstancija u tekućoj fazi, a srebro-ioni u tekućoj ili krutoj fazi. Ova katalizirana reakcija je znatno brža nego razvijanje neosvijetljenih zrna, jer je energija aktivacije reakcije osvijetljenih zrna s adsorbiranim reducensom manja. U slučaju da se razvijanje vremenski produži, doći će do razvijanja neosvijetljnih zrna, što uzrokuje pojavu mrene.

Produkti gore navedene reakcije jesu: elementarno srebro, kinon i bromovodik. Elementarno srebro se taloži na fotografskoj slici, kinon u prisutnosti natrij-sulfita iz razvijača ostaje u otopini, a nastali bromovodik se neutralizira alkalijama iz razvijača.

8. STRUKTURA I BOJA SREBRNE SLIKE

Redukcijom srebro-iona, Ag^+ u toku razvijanja nastaje elementarno srebro koje stvara nakupinu, nazvanu zrnom razvijenog fotografskog sloja ili zrnom srebra. Proučavanjem i promatranjem razvijenog zrna pod izrazito velikim povećanjem (elektronski mikroskop), ustanovljeno je da je ono gradjeno od vrlo finih niti, skupljenih u nakupinu nepravilna oblika. Debljina ovih niti može biti različita i znatno ovisi o razvijačkoj supstanciji.

Boja razvijenog zrna je crna. U ovom se slučaju srebro taloži iz vodene otopine, pa je, kao i u mnogim drugim slučajevima taloženja metala iz vodene otopine, boja istaloženog metala crna. Uzrok ovoj crnoj boji je upravo navedena nepravilna struktura. Kad svjetlo padne na zrno srebra, doći će do njegove djelomične ili potpune apsorpcije i refleksije, a u vezi s tim do našeg oka dopire, ili vrlo malo, ili nijedan dio tog svjetla.

Različito zacrnjenje na gotovoj slici posljedica je različitog broja razvijenih zrna srebra. Najveće zacrnjenje postiže se na onom mjestu fotografskog materijala gdje su sva zrna srebro-halogenida osvijetljena i razvijena.

9. FAKTORI O KOJIMA OVISI RAZVIJANJE

a) VRIJEME RAZVIJANJA

Vrijeme razvijanja ovisno je o: tipu emulzionog sloja, sastavu razvijača, načinu razvijanja, miješanju i temperaturi.

Slojevi sa sitnijim zrnom srebro-halogenida općenito se razvijaju kraće od slojeva s krupnim zrnom.

Razvijači s više alkalija, odnosno s jačim alkalijama razvijaju brže.

Vrijeme razvijanja u kontinuiranom strojnom radu održava se konstantnim uz regeneraciju razvijača.

b) TEMPERATURA RAZVIJANJA

Razvijanje je kemijski proces čija brzina izrazito ovisi o temperaturi. Upravo zbog toga, a da ne bi došlo do promjene brzine u toku razvijanja, održava se konstantna temperatura. Najčešće se razvijanje izvodi pri temperaturi $2o^oC$, ali se danas u industrijskoj obradi za razvijanje uvode općenito i više temperature (do $4o^oC$), da bi se čitav fotografski proces time ubrzao. U tim uvjetima mogu se obradjivati samo fotografski materijali koji su za to posebno priredjeni.

c) MIJEŠANJE RAZVIJAČA

Miješanjem razvijača u toku procesa razvijanja postiže se veća aktivnost razvijanja. To se objašnjava činjenicom da ako se razvijač ne miješa u toku razvijanja, uz površinu emulzionog sloja stvara se jedan stacionarni sloj (film) razvijača koji se brzo istroši,

pa je u tim uvjetima razvijanje sporije. U protivnom slučaju miješanjem se na površinu foto-sloja stalno dovodi svjež razvijač, pa je razvijanje, razumljivo, brže.

Miješanje razvijača može biti ručno - pri razvijanju u tavi ili dozi.

U tankovima, odnosno strojevima za razvijanje miješanja može biti mehaničko (pomoću sisaljki) ili pomoću inertnog plina (dušik). Mehaničko miješanje provodi se kontinuirano, a miješanje pomoću plina provodi se periodično.

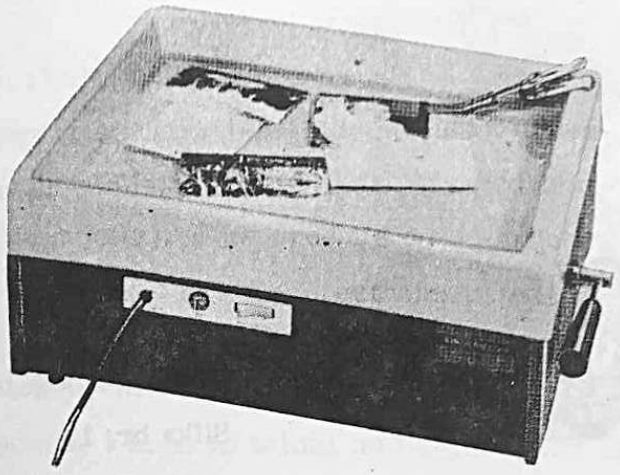
d) pH VRIJEDNOST RAZVIJAČA

Aktivnost razvijača općenito raste s pH vrijednošću, pa je razvijanje moguće tek iznad odredjenih pH vrijednosti. Budući da je razvijanje jedan redoks proces, jasno je da u toku razvijanja pH vrijednost razvijača mora biti konstantna. Održavanje konstantne pH vrijednosti omogućeno je dodatkom alkalija u suvišku, koji djeluje kao pufer u razvijaču.

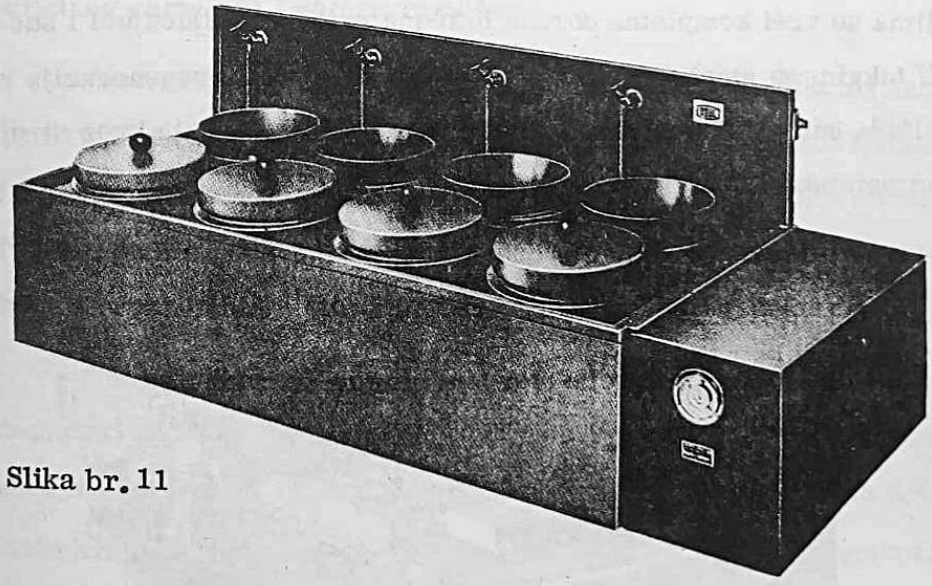
1o. NAČIN RAZVIJANJA

Razvijanje foto-materijala može biti: ručno, poluautomatsko i automatsko.

Ručno razvijanje provodi se u tavama, dozama i tankovima za razvijanje. Danas se na tržištu može naći veliki izbor tava i doza s termostatom koji održava konstantnu temperaturu razvijača (slika 1o i slika 11).



Slika br. 1o

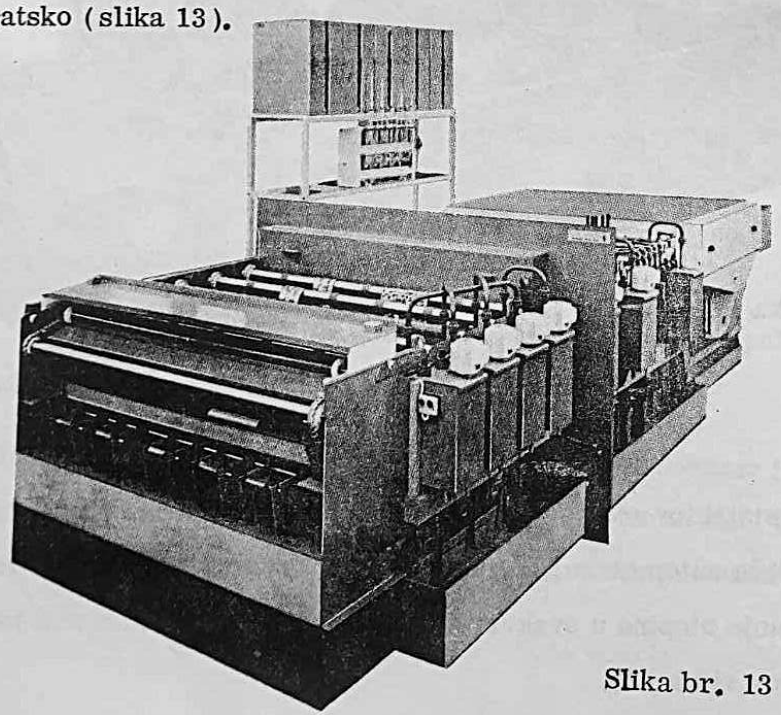


Slika br. 11

Poluautomatsko razvijanje provodi se u tankovima i termostatskim uredjajima, u kojima je temperiranje i miješanje razvijača automatsko, a ulaganje i vadjenje foto-materijala ručno. Doziranje otopina u ovakvim uredjajima može biti ručno ili automatsko (slika 12).

Slika br. 12

Automatsko razvijanje provodi se u strojevima u kojima se vrši kompletna obrada foto-materijala, uključujući i sušenje. U takvim su strojevima temperiranje, miješanje i regeneracija razvijača automatski regulirani. Kretanje foto-materijala kroz stroj je automatsko (slika 13).



Slika br. 13

Ovakovi strojevi primjenjuju se u pogonima gdje se obradjuju veće količine fotografskih materijala. Ispravnom regeneracijom i kontrolom razvijača u strojevima razvijanjem se postižu optimalni i reproducibilni rezultati.

11. FIZIKALNO RAZVIJANJE

Fizikalno razvijanje je proces stvaranja vidljive slike taloženjem srebra iz otopine, koja sadrži topivu srebrnu sol i reducens, i koje se taloži na osvjetljenim zrnima srebro-halogenida.

Postupak fizikalnog razvijanja sastoji se od pripreme specijalnog razvijača i samog razvijanja.

Priprema specijalnog razvijača provodi se na taj način da se razvijaču s metolom, hidrokinonom ili nekom drugom razvijačkom supstancijom dodaje neka topiva sol srebra, najčešće srebro-nitrat, $AgNO_3$. Srebro-ioni, Ag^+, reducirat će se iz srebro-nitrata, u prisutnosti reducensa razvijačke supstancije u elementarno srebro.

Ako u ovako pripremljeni razvijač uronimo osvijetljeni foto-materijal, kemijska reakcija izmedju razvijača i dodane mu soli srebra bit će brža. Klice za razvijanje na osvijetljenim zrnima djelovatće kao centri kristalizacije, na kojima će se nastalo elementarno srebro taložiti u obliku vrlo finih zrna. Nastala slika bit će reproducirana u najsitnijim detaljima, medjutim vrlo često bit će u mreni zbog dugog razvijanja. Fizikalnim razvijanjem se takodjer znatno smanjuje osjetljivost sloja, što treba imati u vidu pri ekspoziciji. Fizikalno razvijanje može se izvoditi prije i poslije fiksiranja.

Nekad se u praksi primjenjivalo fizikalno razvijanje, ali je kasnije gotovo sasvim napušteno. U novije vrijeme fizikalno razvijanje je opet našlo primjenu u specijalnim tehnikama.

12. PREKIDANJE RAZVIJANJA

Procesom razvijanja dobili smo srebrnu sliku na fotografskom materijalu. Medjutim ta slika još nije stabilna jer su zaostala neosvijetljena zrna srebro-halogenida, koja bi na svjetlu reagirala i time poništila razvijenu sliku. Prema tome, nakon procesa razvijanja moraju uslijediti procesi kojima će se, prije svega, naglo prekinuti razvijanje i procesi kojima će se ukloniti neosvijetljena zrna srebro-halogenida.

Proces prekidanja razvijanja odvija se u prekidnoj otopini. Ovo je najčešće octeno-kisela otopina koja neutralizira zaostali razvijač u sloju i time naglo smanjuje aktivitet razvijanja.

U praksi se često umjesto prekidne otopine koristi tekuća voda koja takodjer zaustavlja razvijanje.

U prekidnoj otopini mogu biti prisutni i spojevi za otvrdjivanje emulzionog sloja.

13. FIKSIRANJE

Fiksiranje je faza u obradi fotografskih materijala kojim uklanjamo neosvijetljena zrna srebro-halogenida iz sloja i time slika, dobivena razvijanjem postaje vidljiva i stabilna.

Budući da su srebro-halogenidi teško topivi spojevi, moramo ih prvo prevesti u topive kompleksne spojeve koji će se lagano isprati iz sloja.

Prevodjenje neosvijetljenih zrna srebro-halogenida u kompleksne spojeve odvija se u otopini za fiksiranje. Ova otopina najčešće sadrži natrij-tiosulfat $Na_2S_2O_3$ ili u izvjesnim slučajevima amonij-tiosulfat $(NH_4)_2\ S_2O_3$, iako i neki drugi anorganski spojevi (NH_4OH, KCNS itd.) otapaju srebro-halogenide.

Natrij-tiosulfat u obliku kristalne soli, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ je dobro topiv u vodi te s ionima metala gradi kompleksne ione. U toku procesa fiksiranja tiosulfat ion, $S_2O_3^{--}$, reagira sa srebro-ionom, Ag^+, iz neosvijetljenih zrna i stvara kompleksne spojeve prema slijedećoj općenitoj jednadžbi:

$$x \cdot Ag^+ + y \cdot S_2O_3^{--} \longrightarrow \left[Ag_x \cdot (S_2O_3)_y\right]^{(2y - x)}$$

Konstitucija svih nastalih kompleksnih spojeva nije potpuno razjašnjena. U početnim fazama fiksiranja nastaje netopivi srebro-tiosulfat, $Ag_2\ S_2O_3$, koji uz višak natrij-tiosulfata, $Na_2S_2O_3$, izmedju ostalih kompleksnih spojeva gradi dobro topivi kompleksni spoj $Na_3\left[Ag\,(S_2O_3)_2\right]$

U toku procesa fiksiranja odvija se dvostruka difuzija: tiosulfat ion, $S_2O_3^{--}$, difundira do srebro-iona, Ag^+, a u obratnom smjeru prema otopini difundira nastali kompleksni spoj. Tako u procesu fiksiranja nastali kompleksni spojevi prelaze u otopinu, a eventualni zaostatak tih spojeva u sloju prelazi u otopinu tokom pranja nakon fiksiranja.

Brzina fiksiranja ovisi o mnogim faktorima, kao što su: debljina emulzionog sloja, veličina zrna srebro-halogenida, prisutnost

srebro-jodida (koji usporava proces fiksiranja), temperatura, miješanje i koncentracija natrij-tiosulfata, $Na_2S_2O_3$, u fiksiru. Optimalna koncentracija natrij-tiosulfata u fiksiru je oko 30%.

Kao optimalno vrijeme fiksiranja odabire se ono vrijeme koje je barem dvostruko duže od vremena kod kojeg je došlo do razbistravanja slike na foto-materijalu s transparentnom podlogom (filmu).

a) VRSTE FIKSIRA

NEUTRALNI FIKSIR

Ovakav tip fiksira sastavljen je samo od natrij tiosulfata, $Na_2S_2O_3$, i otapala - vode. Koristi se rjedje u crno-bijeloj fotografiji, dok je u kolor fotografiji široko primijenjen.

KISELI FIKSIR

Ovaj tip fiksira se najčešće primjenjuje jer potpuno eliminira nastavak procesa razvijanja u otopini za razvijanje, a alkalije iz razvijača, koji je apsorbiran u sloju nakon procesa razvijanja, bit će u kiselom fiksiru odmah neutraliziran.

Kiseli fiksir osim natrij-tiosulfata, $Na_2S_2O_3$, najčešće sadrži kalij ili natrij-bisulfit, $K_2S_2O_5$, ili $Na_2S_2O_5$. Dodatkom ove soli, otopina za fiksiranje postaje kisela te joj se pH vrijednost kreće od 4 do 6. Medjutim, ovako sastavljena otopina relativno brzo mijenja pH vrijednost, pa joj se mogu dodati aluminijeve soli i borna kiselina (koje ujedno i otvrdjuju sloj) ili, na primjer, smjesa natrij-acetata i octene kiseline, koje će stvoriti pufer smjesu i time održavati konstantnu pH vrijednost otopine za fiksiranje.

BRZI FIKSIR

Brzina fiksiranja znatno se povećava primjenom tzv. brzog fiksira, koji umjesto natrij-tiosulfata, $Na_2S_2O_3$, sadrži amonij-tiosulfat, $(NH_4)_2S_2O_3$, ili njihovu smjesu. Primjenom brzog fiksira vrijeme fiksiranja može biti reducirano čak do 75% u odnosu na fiksir s natrij-tiosulfatom.

Ovakav tip fiksira primjenjuje se u slučajevima kada je potrebno vrlo brzo dobiti rezultate obrade fotografskih materijala.

FIKSIR-OTVRDJIVAČ

Ovaj tip fiksira primjenjuje se u slučajevima kada je potrebno ujedno i otvrdnuti emulzijske slojeve. Kao supstancije za otvrdjivanje dodaju se kalij ili krom-alaun. Da bi ove supstancije bile djelotvorne,u fiksiru-otvrdjivaču moraju se održavati odredjene pH vrijednosti (za kalij-alaun pH = 6, 3, a za krom-alaun pH = 4, 7). Za zakiseljavanje otopine primjenjuje se natrij-bisulfit ili natrij-bisulfat, odnosno octena ili borna kiselina, a za stabilizaciju pH vrijednosti dodaje se natrij-sulfit.

b) ISKORIŠTENJE I REGENERACIJA FIKSIRA

Korištenjem otopine za fiksiranje povećava se u njoj sadržaj srebra, pa se prema sadržaju srebra i odredjuje njegova upotrebljivost. Fiksiri za foto-papir općenito se koriste do manjeg sadržaja srebra, jer je iz papira teže isprati kompleksne soli nastale u otopini s visokim sadržajem srebra (preko 2 g/1).

U pogonima gdje se obradjuju veće količine fotografskih

materijala primjenjuje se regeneracija fiksira. Na taj način se povećava iskorištenje fiksira i, što je još bitnije, iz fiksira se vadi srebro.

Za vadjenje srebra iz fiksira postoji nekoliko metoda, od kojih se najčešće primjenjuje: elektroliza i zamjena metala.

Vadjenje srebra iz fiksira elektrolizom je danas najčešće primjenjivana tehnika, jer ujedno omogućuje povratak fiksira u ponovnu upotrebu pri kontinuiranoj obradi foto-materijala.

Za vadjenje srebra metodom zamjene metala najčešće se primjenjuju uredjaji punjeni čeličnom vunom, kroz koje prolazi iskorišteni fiksir.

14. PRANJE I SUŠENJE FOTOGRAFSKOG MATERIJALA

Da bi se dobila stabilna konačna slika, fotografski materijal nakon procesa fiksiranja mora biti vrlo detaljno ispran. U protivnom slučaju kompleksne soli koje bi zaostale u foto-sloju nakon fiksiranja mogle bi se vrlo brzo raspadati, stvarajući žućkasto-smedju mrenu (koja potječe od srebro-sulfida, Ag_2S), a zaostali višak natrij-tiosulfata, $Na_2S_2O_3$, takodjer bi se raspadao, uzrokujući lagano raspadanje srebrne slike.

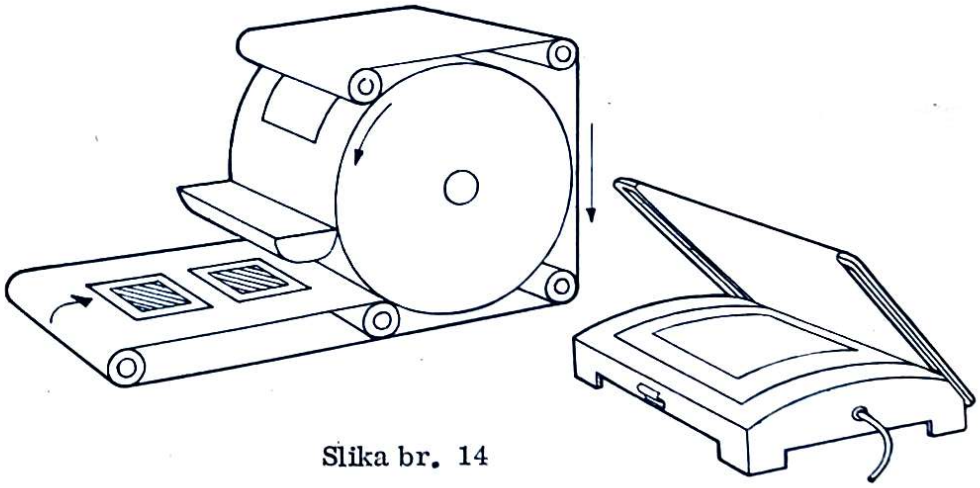
Zaostali spojevi bit će potpuno uklonjeni iz sloja ako se pranje provodi tako da se na površinu foto-sloja dovodi uvijek svježa voda. Brzina pranja ovisi o debljini foto-sloja, o načinu pranja, o temperaturi vode, te se obično kreće izmedju 15 i 3o minuta.

Pri obradi fotografskih materijala na transparentnoj podlozi nakon konačnog pranja preporučuje se primjena sredstava za uklanjanje vodenih mrlja (Agepon i druga sredstva).

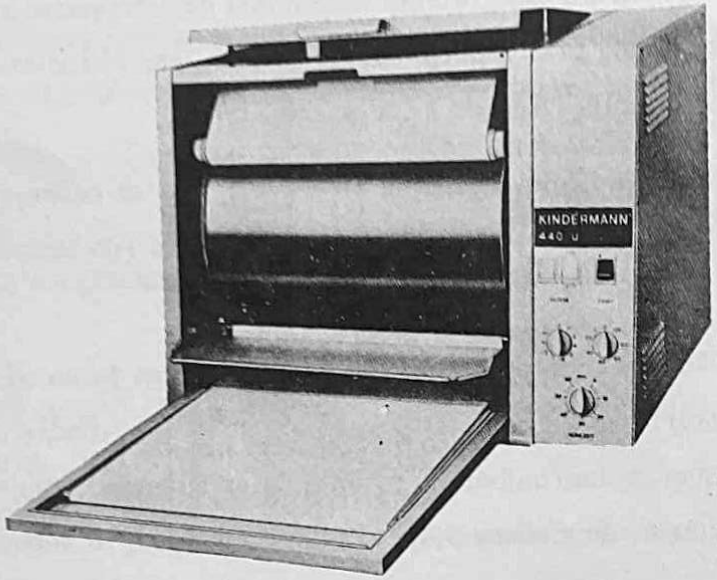
Sušenje filmova provodi se u ormarima za sušenje. U njima se sušenje odvija u očišćenom i ugrijanom zraku (do temperature 35°C).

Sušenje foto-papira može biti izvedeno na jedan od tri načina. Foto-papiri s mat i polumat površinom suše se slobodno u čistom i ugrijanom zraku (najbolje u ormarima za sušenje). Sjajni foto-papiri suše se do visokog sjaja, i to pri povišenoj ili sobnoj temperaturi.

Sušenje foto-papira pri povišenoj temperaturi odvija se u prešama za visoki sjaj na kromiranim pločama ili na pločama od čelika. Sušenje se odvija u prešama koje imaju statičnu lagano konveksnu ploču ili u prešama s rotirajućim valjkom koji je obložen kromiranom ili čeličnom pločom, u kojima se foto-papir vodi pomoću trake vodilice. (slika 14 i 15). Sušenje uz visoki sjaj pri sobnoj



Slika br. 14



Slika br. 15

temperaturi provodi se najčešće na staklenim pločama, ali se zbog dužine procesa malo primjenjuje u praksi.

15. GREŠKE PRI OBRADI FOTO-MATERIJALA

Najveći broj pogrešaka pri obradi fotografskih materijala nastaje u razvijanju.

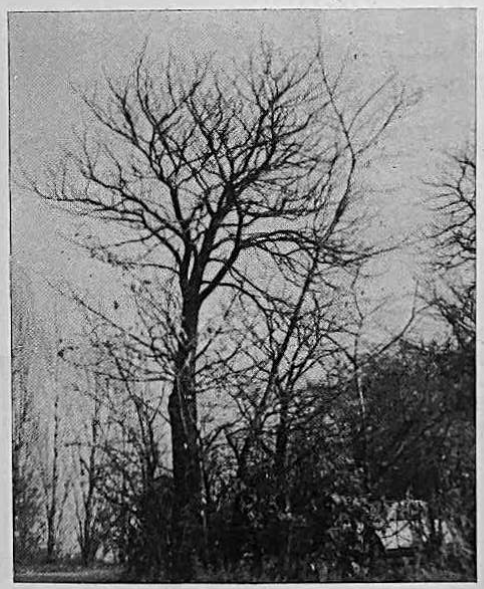
Najčešće pogreške pri razvijanju su slijedeće: primjena istrošenog razvijača, nejednolično miješanje razvijača, emulzioni sloj prije razvijanja zagadjen fiksirom.

Pogreške mogu biti mehaničke, kao što su na primjer: površinsko taljenje emulzijskog sloja (retikulacija) zbog primjene otopina s većom temperaturnom razlikom (iznad 10°C); mjestimični nedostatak sloja na slici, koji je nastao zbog, primjerice, vrlo dugog pranja u toplijoj vodi.

Pogreške koje potječu od sušenja mogu biti slijedeće: oštećenje emulzijskog sloja zbog uklapanja čestica prašine; pojava bijelih mrlja zbog pranja vodom koja sadrži mnogo kalcijevih soli.

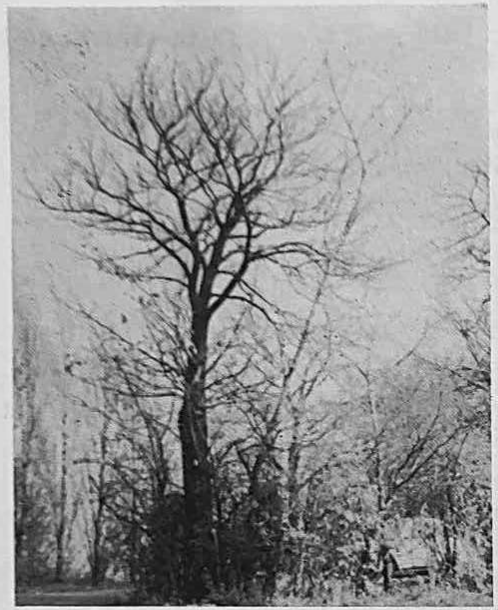
Pri sušenju foto-papira u prešama za visoki sjaj često se na površini sloja javljaju mrlje koje nemaju visoki sjaj. To se dogadja zbog nejednoličnog kontakta izmedju sloja i kromirane ploče ili, eventualno, zbog onečišćenja na kromiranoj ploči. Ove pogreške se mogu jednostavno ukloniti ponovnim ispiranjem i sušenjem slika na korektno pripremljenoj kromiranoj ploči koja ne smije imati nikakva oštećenja.

Na slici 16 prikazane su neke od ovih pogrešaka.



Primjena istrošenog razvijača.

Slika br. 16

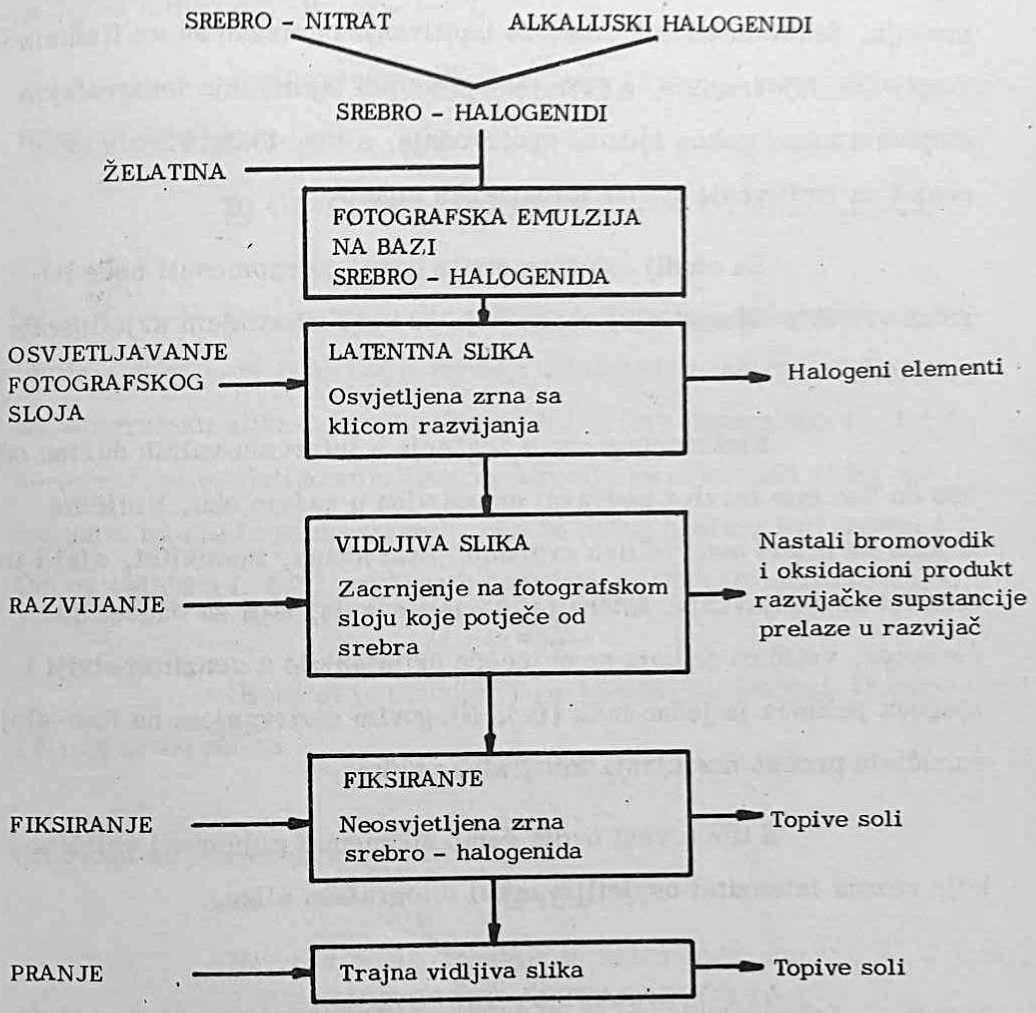


Nejednolično mješanje razvijača.

Emulzioni sloj prije razvijanja zagađen fiksirom.

Slika br. 16

Na kraju poglavlja o dobivanju slike fotografskim postupkom donosimo shematski prikaz od proizvodnje fotografskog sloja do gotove slike na fotografskom materijalu (slika 17).



Slika br. 17

IV SVOJSTVA FOTOGRAFSKIH SLOJEVA

Proučavanjem, ispitivanjem i odredjivanjem svojstava fotografskih slojeva bavi se posebna grana fotografije, tzv. senzitometrija. Senzitometrijske metode ispitivanja bazirane su na fizikalno-kemijskim mjerenjima, a primjenjuju se pri ispitivanju fotografskih slojeva u toku i nakon njihove proizvodnje, u toku fotografskog procesa i za ispitivanje gotove fotografske slike.

Za studij senzitometrije nužno je spomenuti neke bazične veličine fotometrije, nauke koja se bavi mjerenjem svjetlosnih veličina.

Elektromagnetsko zračenje u intervalu valnih dužina od 38o do 7oo mm izaziva podražaj osjeta vida u našem oku. Veličine kojima se mjeri ovo vidljivo zračenje jesu: snaga, intenzitet, sjaj i intenzitet osvjetljavanja. Intenzitet osvjetljavanja, koji se odnosi na receptor, veličina je koja se najčešće primjenjuje u senzitometriji i njegova jedinica je jedan luks (lx). Njegovim djelovanjem na foto-sloj započinje proces nastajanja fotografske slike.

S tim u vezi ovdje ćemo spomenuti pojmove i veličine koje vezuju intenzitet osvjetljavanja i fotografsku sliku.

A) FOTOGRAFSKA EKSPOZICIJA

Produkt intenziteta osvjetljavanja (I) i vremena osvjetljavanja (t) u fotografiji naziva se ekspozicijom (E).

$$E = I \cdot t$$

Kako se intenzitet osvjetljavanja (I) mjeri luksima, a vrijeme osvjetljavanja (t) sekundama, jedinica fotografske ekspozicije je jedna luks-sekunda (lx - sek).

Fotografskom ekspozicijom, kako smo vidjeli, započinje fotografski proces.

B) OPACITET, TRANSPARENCIJA I REFLEKSIJA

Djelovanjem ekspozicije i obrade na fotografskom materijalu dobivamo sliku koju izgradjuje crno elementarno srebro. Ako na fotografsku sliku (negativ) dovedemo svjetlo intenziteta I_o, taj će se intenzitet osvjetljavanja zbog apsorpcije na mjestima većeg zacrnjenja na slici znatno smanjiti, pa će nakon prolaza biti jednak I_p. Odnos veličina I_o i I_p izražava se opacitetom (O) ili neprozirnošću.

$$O = \frac{Io}{Ip}$$

Opacitet je takodjer i recipročna vrijednost transparencije (T) ili prozirnosti

$$O = \frac{1}{T}$$

a iz toga slijedi da je transparencija T

$$T = \frac{Ip}{Io}$$

Najveća transparencija je jedan, odnosno 1oo %. U tom slučaju je intenzitet svjetla nakon prolaza I_p jednak početnom intenzitetu I_o. Fotografska slika na transparentnoj podlozi je potpuno transparentna na mjestima gdje uopće nema zacrnjenja i obratno, što je veće zacrnjenje slike, bit će manja transparencija.

U slučaju fotografske slike na netransparentnoj podlozi (foto-papiru) početni intenzitet I_o takodjer će se smanjivati zbog apsorpcije i njegov intenzitet nakon refleksije bit će I_r. Odnos veličina početnog intenziteta I_o i intenziteta reflektiranog svjetla izražava se faktorom refleksije (R) i on je

$$R = \frac{Io}{Ir}$$

C) GUSTOĆA ZACRNJENJA

Kao rezultat cjelokupnog fotografskog procesa na fotografskom materijalu dobiva se slika sastavljena od crnog elementarnog srebra. Što je veća površinska koncentracija srebra, to je i veća optička gustoća na fotografskom sloju, iako nisu linearno povezane veličine. Optička gustoća u senzitometriji naziva se gustoća zacrnjenja (D), prema tome D je veličina kojom se izražava fotografski učinak.

Izmedju gustoće zacrnjenja D i opaciteta O postoji slijedeći odnos:

$$D = \log O$$

pa je prema tome za foto-materijale na transparentnoj podlozi:

$$D = \log \frac{Io}{Ip}$$

a za foto-materijale na netransparentnoj podlozi:

$$D = \log \frac{Io}{Ir}$$

Gustoća zacrnjenja u praktičnom radu mjeri se u području od o, o1 do 3, 5.

Uredjaj kojim se mjeri gustoća zacrnjenja je denzitometar.

Osnovni dijelovi denzitometra jesu:

1. izvor svjetla,
2. fotoosjetljivi receptor i
3. mjerni uredjaj.

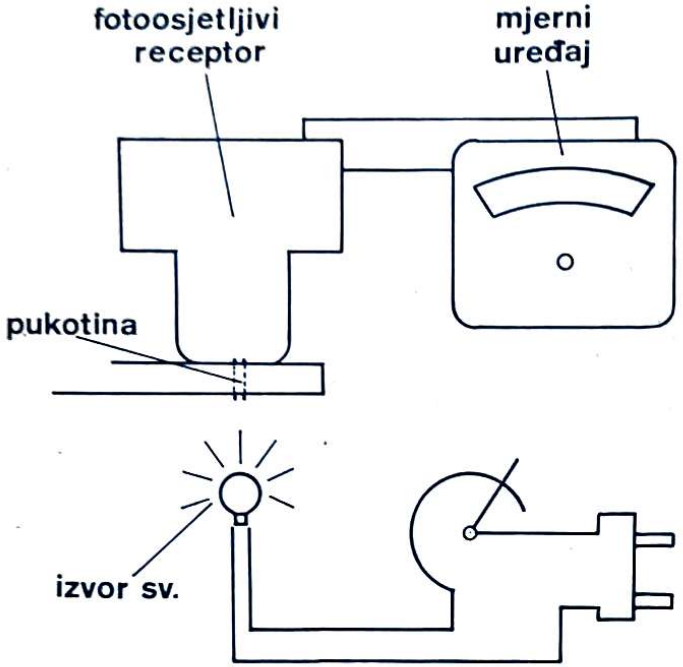
Prema tipu primijenjenog receptora denzitometri mogu biti:

a) vizualni i
b) fotoelektrični.

Vizualni denzitometri, kao fotoosjetljivi receptor koriste ljudsko oko, pa su rezultati mjerenja subjektivni. Zbog toga se danas još vrlo malo primjenjuju.

Fotoelektrični denzitometar za foto-materijale s transparentnom podlogom mjeri gustoću zacrnjenja D u prolaznom svjetlu na slijedeći način: svjetlo od izvora koji ima definiran spektralni sastav prolazi kroz pukotinu i ispitivani uzorak filma te pada na foto-ćeliju (ili foto-elemenat) koja je u kontaktu s uzorkom filma koji se ispituje. Foto-ćelija skoro proporcionalno pretvara primljenu svjetlosnu energiju u električnu struju. Dobivena struja je male jakosti pa se obično pojačava prije mjerenja. Kao mjerni uredjaj služi galvanometar, čija skala za očitanje mjernih vrijednosti daje direktno gustoće zacrnjenja.

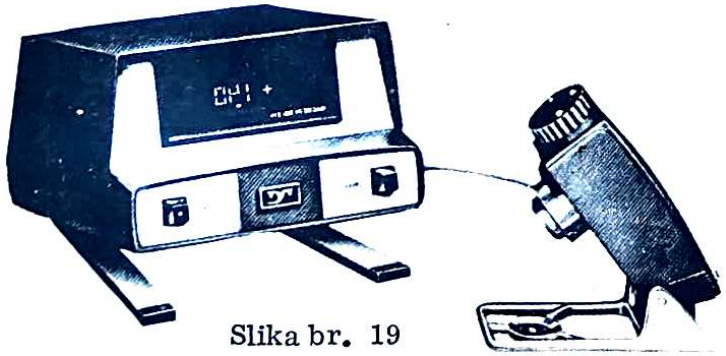
Na slici 18 prikazan je shematski prikaz jednog denzitometra za mjerenje gustoće zacrnjenja u prolaznom svjetlu.



slika br. 18

Fotoelektrični denzitometar za foto-materijale na netransparentnoj podlozi (foto-papir) mjeri gustoće zacrnjenja u reflektiranom svjetlu, što znači da se mjeri intenzitet reflektiranog svjetla s površine foto-papira.

Na slici 19 prikazan je denzitometar za reflektirano svjetlo s digitalnom skalom očitanja.



Slika br. 19

1. KARAKTERISTIČNE GUSTOĆE ZACRNJENJA

Kao karakteristične gustoće zacrnjenja na fotografskoj slici najčešće se mjere: gustoća mrene Dm, minimalna gustoća zacrnjenja (Dmin) i maksimalna gustoća zacrnjenja (Dmax).

Mrenu (Dm) mjerimo na onim mjestima fotografskog materijala koja nisu bila osvijetljena i dobivamo male vrijednosti gustoće zacrnjenja (obično od o,o1 do o,o8). Iz toga proizlazi da je mrena ona vrlo mala gustoća koja nije posljedica cjelokupnog fotografskog procesa, nego se dobiva obradom foto-materijala bez prethodnog osvjetljavanja.

Mrena nastaje kao posljedica pripreme fotografske emulzije. Ova takozvana emulziona mrena nastaje zbog predugog kemijskog dozrijevanja, zbog dodatka sumpornih senzibilizatora itd. i praktički ju je nemoguće izbjeći, te joj je dozvoljena granica D_m = o,o2.

Mrena može biti posljedica starenja fotografskog materijala. Kako smo ranije naveli, foto-materijali se općenito brzo kvare, pa tako nakon dužeg skladištenja u nepovoljnim uvjetima može nastati mrena. To se osobito odnosi na visokoosjetljive foto-materijale.

Mrena može biti posljedica predugog razvijanja. Ako se vrijeme razvijanja poveća iznad propisanog, razvijaju se i neosvijetljena zrna srebro-halogenida, a kao posljedica toga nastaje mrena razvijanja.

Osim navedenih uzroka mrena može nastati poradi nečistog rada pri obradi (dikroitska mrena), zbog pritiska (frikciona mrena) itd.

Minimalnu gustoću zacrnjenja (Dmin) mjerimo na mjestu foto-sloja koje je reagiralo na najmanju ekspoziciju.

Maksimalna gustoća zacrnjenja (Dmax) nastaje kao posljedica granične ekspozicije, s kojom su na odredjenom mjestu osvijetljena sva zrna u sloju.

Raspon gustoće zacrnjenja ΔD je razlika izmedju maksimalne i minimalne gustoće zacrnjenja i naziva se i kontrastom.

D) ODREDJIVANJE SVOJSTAVA FOTOGRAFSKIH SLOJEV

Kako smo na početku ovog poglavlja naglasili, senzitometrija se bavi ispitivanjem i odredjivanjem svojstava foto-slojeva. Senzitometrijska metoda ispitivanja ima četiri osnovne faze:

a) senzitometrijsko osvjetljavanje,

b) senzitometrijska obrada,

c) mjerenje dobivenih gustoća zacrnjenja i

d) interpretacija dobivenih senzitometrijskih veličina, odnosno konstrukcija krivulje zacrnjenja.

1. SENZITOMETRIJSKO OSVJETLJAVANJE

Kao i u praktičnoj fotografiji i u senzitometriji fotografski proces započinje osvjetljavanjem. Senzitometrijsko osvjetljavanje postiže se primjenom serije različitih i definiranih ekspozicija, koje će nakon obrade na uzorku koji se ispituje dati niz gustoća zacrnjenja.

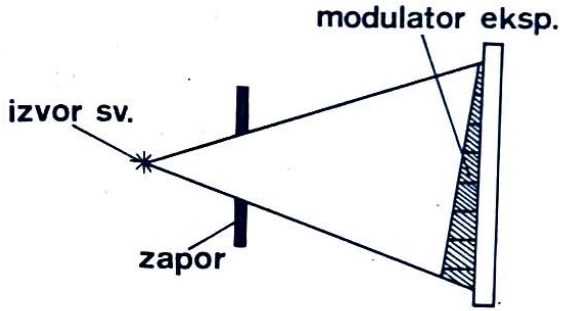
Kako je fotografska ekspozicija jednaka produktu intenziteta svjetla i vremena osvjetljavanja, to proizlazi da ju je moguće varirati promjenom jednog od ova dva faktora.

Uredjaj u kojem se provodi senzitometrijsko osvjetljavanje je senzitometar. Njegovi osnovni dijelovi, shematski prikazani na slici 2o, jesu:

a) izvor svjetla,

b) modulator ekspozicije i

c) kazeta za foto-materijal.



Slika br. 2o

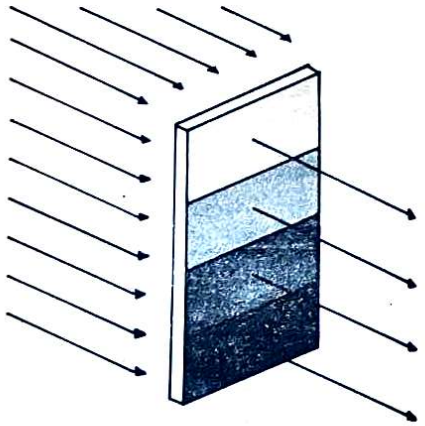
a) Izvor svjetla mora imati definirani spektralni sastav koji je identičan sa svjetlom koje se primjenjuje u fotografiji. Osvjetljavanje uzorka koji se ispituje mora biti u istim uvjetima kao u praktičnoj fotografiji i ne smije varirati u intenzitetu i spektralnom sastavu za vrijeme ekspozicije.

b) Poznata su dva tipa senzitometra: intenzitetni i vremenski, ovisno o tome mijenja li se tokom ekspozicije intenzitet osvjetljavanja ili vrijeme.

Intenzitetni senzitometar osvjetljava na principu konstantnog vremena ekspozicije, a intenzitet se varira.

Kao modulator intenziteta osvjetljavanja u intenzitetnom senzitometru služi sivi klin. Sivi klin je izgradjen od podloge i sloja različite debljine koji progresivno apsorbira ulazno svjetlo. Sloj mu je obično od želatine i smjese boja, crnog tuša ili grafita i njegova apsorpcija svjetla mora biti jednolična duž cijelog vidljivog spektra. Osim ovog načina sivi klin može biti načinjen i fotografskim postupkom.

Zbog različite debljine sloja i apsorpcije ulaznog svjetla, intenzitet svjetla nakon prolaza kroz sivi klin bit će različit, odnosno padat će s debljinom sloja eksponencijalno. Zato na sivom klinu mjerimo niz gustoća zacrnjenja koje pravilno rastu. Na slici 21 prikazan je sivi klin i njegova propustljivost za svjetlo.

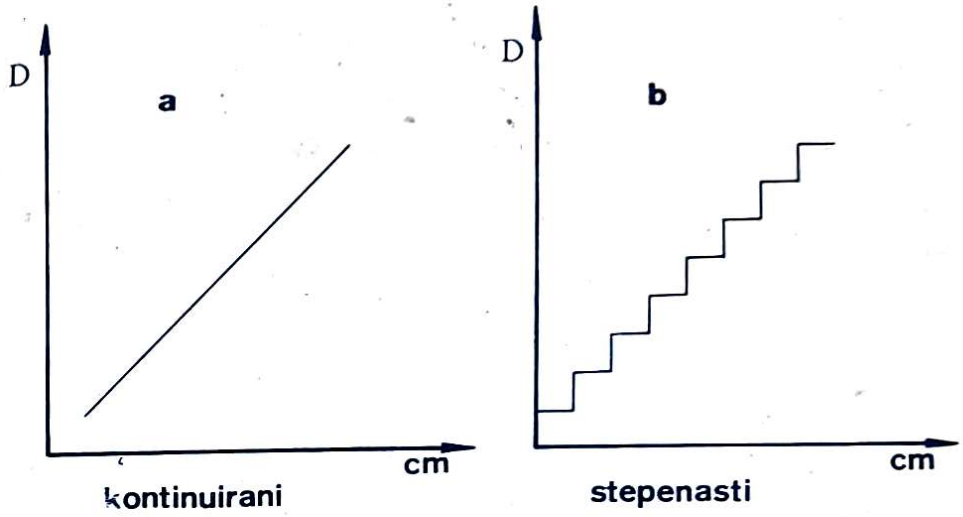


Slika br. 21

Ovisno o tome da li je porast gustoće zacrnjenja kontinuiran ili stepenast razlikujemo dvije vrste sivih klinova: kontinuirane i stepenaste.

Na slici 22 prikazan je porast gustoće zacrnjenja u ovisnosti o dužini A) kontinuiranog i B) stepenastog sivog klina.

Porast gustoće zacrnjenja odredjen je konstantom klina.



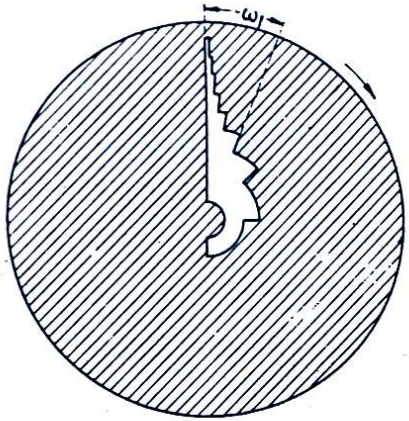
Slika br. 22

U kontinuiranom sivom klinu konstanta klina predstavlja vrijednost porasta gustoće zacrnjenja po jednom centimetru dužine klina, a u stepenastom konstanta izražava razliku gustoće zacrnjenja izmedju dvije susjedne stepenice. Konstanta klina je obično o, 1o, o, 15 ili o, 3o.

U praksi se češće koriste stepenasti sivi klinovi, jer je na njima i njihovim kopijama daleko jednostavnije mjerenje gustoće zacrnjenja nego u kontinuiranih.

Vrijeme ekspozicije koje je u intenzitetnom senzitometru konstantno, odredjuje mehanički uredjaj koji može biti različite konstrukcije.

Drugi tip senzitometra s obzirom na modulator ekspozicije je vremenski senzitometar. On radi na principu konstantnog intenziteta osvjetljavanja, a vrijeme se varira. Kao modulator vremena osvjetljavanja najčešće se koristi rotirajući kotač (sektori) ili bubanj koji ima otvore različite veličine. Ovaj kotač, prikazan na slici 23 u toku osvjetljavanja rotira ispred foto-materijala koji se ispituje. Zbog različite veličine izreza, koji rastu geometrijskom progresijom od ruba kotača prema centru koji se ispituje osvijetljen je vremenskom skalom ekspozicija, pa ćemo na uzorku takodjer dobiti klin.



Slika br. 23

Vremenski senzitometar se ranije počeo primjenjivati od intenzitetnog, ali ga je ovaj pretekao u današnjoj primjeni.

c) Treći osnovni dio svakog senzitometra je, kako smo spomenuli, kazeta za foto-materijal. U intenzitetnom senzitometru obično se u kazetu za foto-materijal smješta i sivi klin pa je kopiranje klina u ovom slučaju kontaktno.

2. SENZITOMETRIJSKA OBRADA

a) SENZITOMETRIJSKO RAZVIJANJE

Razvijač koji se primjenjuje za senzitometrijsko razvijanje mora biti definirane recepture, sastavljen od kemijski čistih komponenata i ne smije biti upotrebljen prije nego prodje 12 sati od njegove priprave. Njegovo korištenje je ograničeno s najviše 1 dm^2 foto-materijala na 1oo ml razvijača, s time da se za razvijanje uvijek koristi svježi razvijač.

Senzitometrijsko razvijanje provodi se pri konstantnoj temperaturi, i to najčešće pri $2o^{o}C \pm o,5\ ^{o}C$.

Vrijeme razvijanja mora biti strogo definirano.

Miješanje razvijača u toku razvijanja mora biti kontinuirano i snažno tako da je fotografski sloj uvijek u kontaktu sa svježim razvijačem.

Prekidanje razvijanja, fiksiranja, pranje i sušenje snimljenih i razvijenih senzitometrijskih uzoraka (senzitograma) provodi se odredjeno vrijeme takodjer u otopinama definiranog sastava.

3. MJERENJE GUSTOĆE ZACRNJENJA

Nakon senzitometrijskog osvjetljavanja i obrade na ispitivanom uzorku dobili smo senzitogram, odnosno niz gustoća zacrnjenja. Ove gustoće mjerimo na denzitometru. Mjerenje se provodi u rasponu gustoća zacrnjenja od D = o,o1 do D = 3,5 te na neosvijetljenim dijelovima ispitivanog uzorka mjerimo mrenu.

4. KRIVULJA ZACRNJENJA

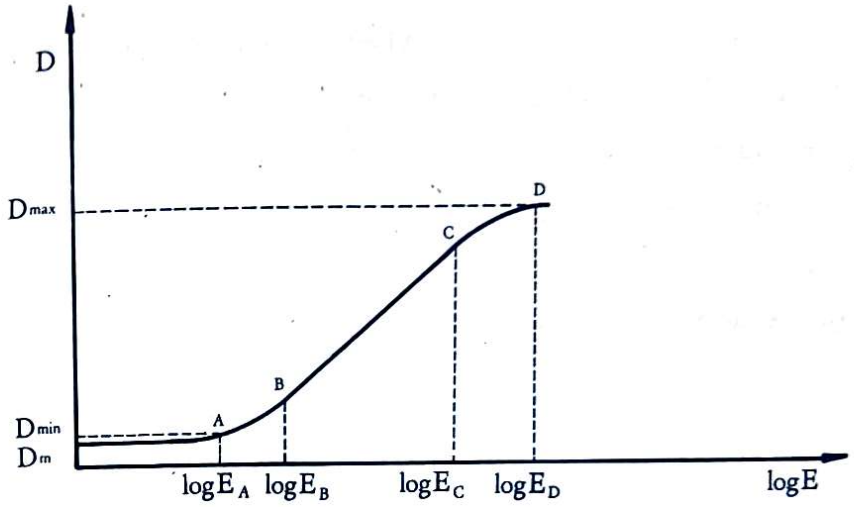
Dobivene gustoće zacrnjenja na uzorku foto-materijala koji se ispituje prikazuju se u ovisnosti o ekspoziciji. Unošenjem vrijednosti gustoća zacrnjenja (D) uzorka foto-materijala koji se ispituje na ordinatu koordinatnog sustava i vrijednosti logaritma ekspozicije (log E) na apscisu (unošenjem direktnih vrijednosti ekspozicija dobili bi izrazito dugu apscisu), dobivamo krivulju zacrnjenja, karakterističnu krivulju ili gradacionu krivulju. Ova krivulja ima oblik izduženog slova S, pa se naziva i S krivulja (u idealnom slučaju ona bi u stvari bila pravac).

Krivulja zacrnjenja s pripadajućim vrijednostima za D i log E prikazana je na slici 24, i ona je po obliku i položaju u koordinatnom sustavu karakteristična za svaki foto-materijal i uvjete senzimetrijskog ispitivanja.

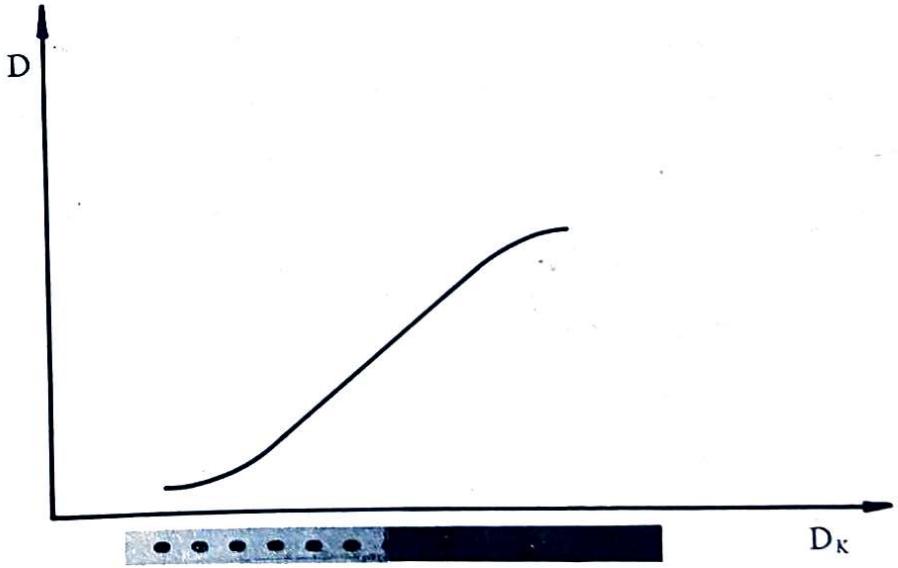
Analizom prikazane krivulje zacrnjenja, prema suvremenoj terminologiji može se podijeliti u 3 osnovna područja: područje od A do B je podnožje ili prag krivulje; područje od B do C pravčasti ili linearni dio i područje od C do D privršje krivulje zacrnjenja. Prema ranijoj terminologiji podnožje krivulje se nazivalo područje podekspozicije, linearni dio područje normalne (ispravne) ekspozicije i privršje krivulje se nazivalo područje preekspozicije.

Ako iz krivulje promatramo kako se mijenja gustoća zacrnjenja s ekspozicijom, možemo konstatirati slijedeće:

Fotografski materijal odmah ne reagira na vrlo male ekspozicije, medjutim mi na ovim neosvijetljenim dijelovima sloja



Slika br. 24



Slika br. 25

ipak mjerimo jednu vrlo malu gustoću, a to je gustoća mrene (Dm), koja dakle nije ovisna o ekspoziciji, nego o samom sloju i uvjetima obrade.

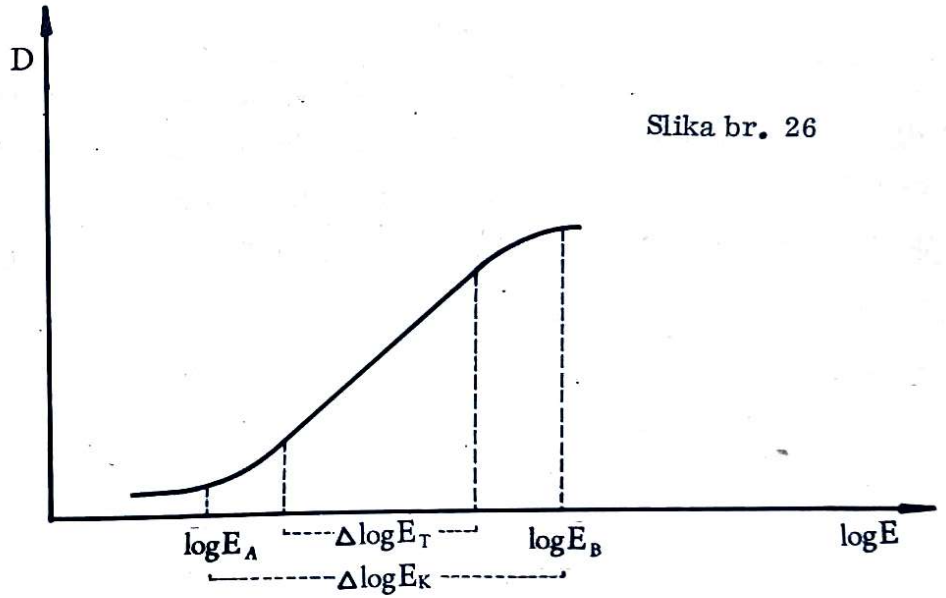
Nakon neke minimalne ekspozicije, koju nazivamo pragom osjetljivosti, na fotografskom materijalu dobivamo prvo vidljivo zacrnjenje koje odgovara točki A na prikazanoj krivulji. Nakon ove minimalne ekspozicije od log E_A do log E_B gustoća zacrnjenja raste neproporcionalno s porastom ekspozicije (gustoća zacrnjenja raste brže od ekspozicije).

Nakon ekspozicije log E_B gustoća zacrnjenja s porastom ekspozicije do log E_C raste proporcionalno i nakon ove ekspozicije (log E_C) s daljnjim porastom ekspozicije do log E_D gustoća zacrnjenja opet neproporcionalno raste (u ovom slučaju sporije od ekspozicije), s ekspozicijom od log E_A do log E_D dobili smo maksimum na krivulji, odnosno dobili smo maksimalnu gustoću zacrnjenja (Dmax). S ekspozicijom od log E_A do log E_D osvijetljena su sva zrna srebro-halogenida u sloju. Daljnjim porastom ekspozicije, gustoća zacrnjenja pada i nastaje pojava solarizacije.

Krivulja zacrnjenja može se konstruirati iz podataka za gustoće zacrnjenja uzorka (D) koji se ispituje i podataka za gustoće zacrnjenja sivog klina (D_K). U tom slučaju odredjen je oblik krivulje, dok njen apsolutni položaj u koordinatnom sustavu nije odredjen (slika 25).

Iz krivulje zacrnjenja odredjuju se svojstva foto-sloja, kao gradacija i opća osjetljivost, o kojima će biti posebno govora.

Iz krivulje zacrnjenja odredjuje se takodjer i raspon ekspozicije Δ log E. Teoretski najbolji raspon ekspozicije je raspon koji odgovara linearnom dijelu krivulje, odnosno na prikazanoj krivulji slika 26, to je raspon ekspozicije $\Delta \log E_T$. Medjutim u praksi primjenjuje se tzv. korisni raspon ekspozicije $\Delta \log E_K$, a koji obuhvaća osim linearnog dijela još i dio podnožja i dio privršja krivulje. Minimalna gustoća zacrnjenja na fotografskoj slici zadovoljavajuće kvalitete je u praksi obično nešto veća od Dmin dobivenog s kritičnom ekspozicijom (pragom osjetljivosti), a maksimalna gustoća zacrnjenja je na praktičnoj slici manja od Dmax, pa prema tome korisni raspon ekspozicije $\Delta \log E_K$ odgovara ekspozicijama od log E_A do log E_B.



Slika br. 26

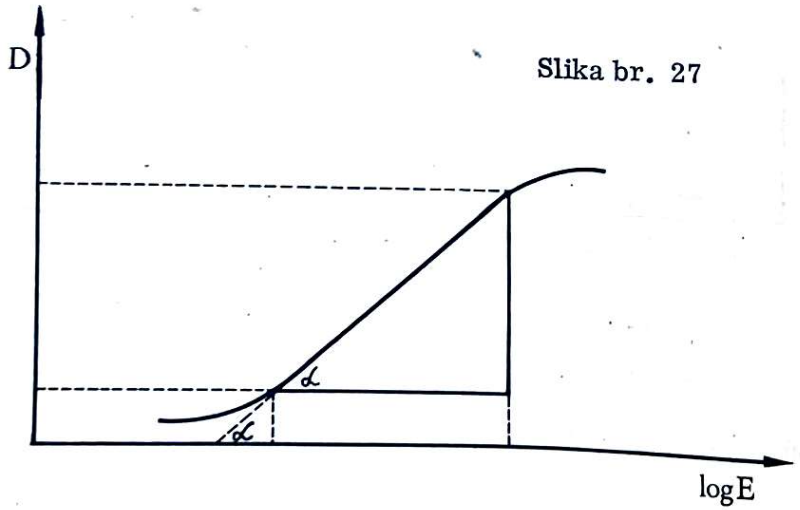
Iz krivulje zacrnjenja je moguće odrediti mrenu fotografskog materijala Dm, minimalnu gustoću zacrnjenja Dmin, maksimalnu gustoću zacrnjenja Dmax, te raspon gustoće zacrnjenja ΔD.

E) GRADACIJA

Svakoj točki na krivulji zacrnjenja odgovara odredjena gustoća zacrnjenja dobivena uz odredjenu promjenu logaritma ekspozicije i upravo iz te činjenice izvodi se karakteristika fotografskog sloja nazvanog gradacija. Gradacija se definira pomoću gradijenta krivulje, koji je jednak kvocijentu odredjene promjene gustoće zacrnjenja Δ D i odredjene promjene logaritma ekspozicije Δ log E u odredjenoj točki krivulje. Gradijent krivulje zacrnjenja proporcionalan je tangenti ugla što ga ona zatvara s osi apscise. Iz toga proizlazi da je njegova vrijednost najveća i konstantna u linearnom dijelu krivulje, te se ta vrijednost definira kao gama, γ.

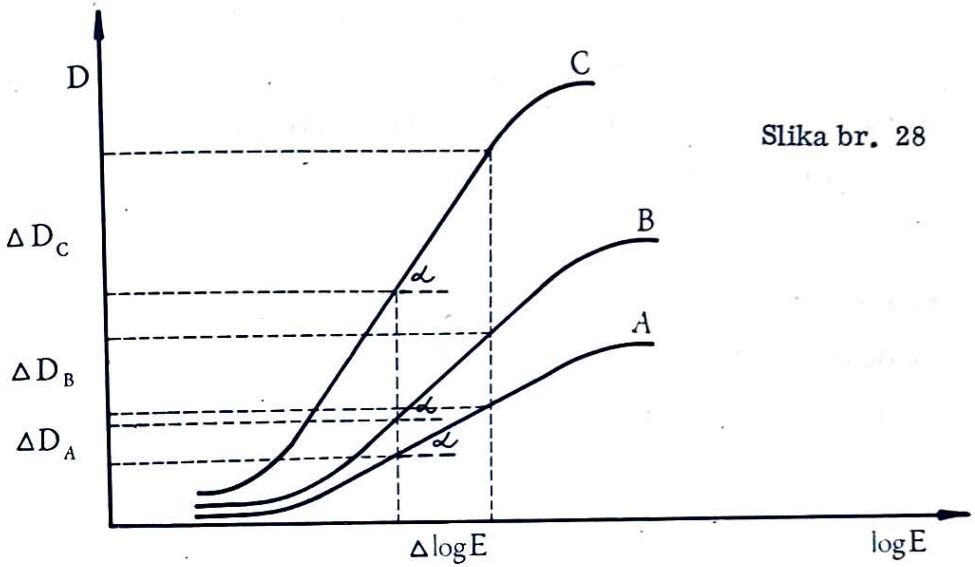
$$\gamma = \mathrm{tg}\alpha$$

Pri tom je α kut (slika 27) što ga linearni dio krivulje zacrnjenja zatvara s osi apscisa. Vrijednost γ gama odredjuje se praktički iz pomoćnog koordinatnog sustava ili pomoću tzv. gamametra koji se polaže na krivulju i vrijednost gama, γ direktno očitava.



Slika br. 27

Iz slike 28 je vidljivo da što je veći kut α to je i vrijednost gama, γ veća, odnosno da će se ovisno o tipu fotografskog sloja i uvjetima osvjetljavanja i obrade, za istu promjenu logaritma ekspozicije Δ log E dobiti različita promjena gustoće zacrnjenja Δ D.



Slika br. 28

Za fotografski materijal čija je krivulja zacrnjenja označena sa A gama, γ je manja od jedan, jer je kut α manji od 45^{o}. Iz krivulje zacrnjenja je vidljivo da se sa promjenom logaritma ekspozicija Δ log E dobio relativno mali prirast gustoće zacrnjenja Δ D, pa za takav fotografski materijal kažemo da je mekane gradacije. Slika na takvom fotografskom materijalu je umanjenog kontrasta, s malim rasponom gustoće zacrnjenja Δ D.

Za fotografski materijal čija je krivulja zacrnjenja označena s B, gama, γ je približno jedan, jer je kut $\alpha = 45^{o}$.

Iz ove krivulje je vidljivo da se promjenom logaritma ekspozicije Δ log E dobio približno isti prirast gustoće zacrnjenja ΔD,

pa za takav fotografski materijal kažemo da je normalne gradacije.

Za fotografski materijal čija je krivulja zacrnjenja označena s C, gama, γ je veća od jedan, jer je kut α veći od $45^{o}C$. Iz ove krivulje je vidljivo da se s promjenom logaritma ekspozicije $\Delta \log E$ dobio relativno velik prirast gustoće zacrnjenja ΔD, pa za takav foto-materijal kažemo da je tvrde gradacije. Slika na takvom fotografskom materijalu je povišenog kontrasta i ima veliki raspon gustoće zacrnjenja ΔD.

Kako je krivulja zacrnjenja karakteristična i različita za svaki foto-materijal i uvjete osvjetljavanja i obrade, tako se i gradacija foto-materijala mora odrediti senzitometrijskim ispitivanjem. Nakon provedene četiri faze senzitometrijskog ispitivanja, iz dobivene krivulje zacrnjenja odredit ćemo gradaciju i izraziti pomoću vrijednosti gama, γ. Vrijednost gama, γ je karakteristika svakog foto-materijala, dobivena uz definirane uvjete senzitometrijskog osvjetljavanja i obrade.

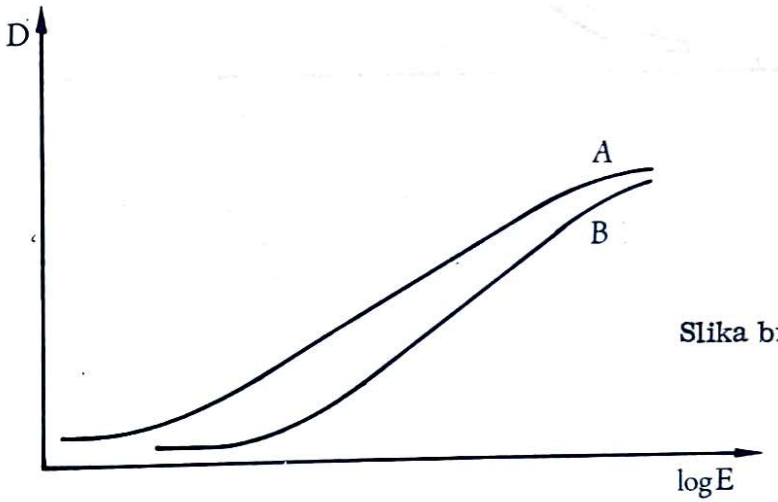
Gradacija foto-materijala je ovisna o samom fotosloju, o uvjetima osvjetljavanja i uvjetima obrade.

Gradacija sloja podešava se već pri njegovoj pripravi izborom odgovarajuće recepture fotografske emulzije, odnosno načinom priprave.

Gradacija je ovisna o ekspoziciji, i kako se ona određuje tangentom krivulje, to proizlazi da će se u uvjetima ekspozicije, koji odgovaraju linearnom dijelu krivulje, dobiti maksimalna i

konstantna gradacija, dok će uz ekspozicije koje obuhvaćaju podnožje i privršje krivulje, gradacija biti mekša.

Osim o ekspoziciji gradacija ovisi o spektralnom sastavu izvora svjetla, pa će uz svjetlo, bogato kratkim valnim dužinama (krivulja A na slici 29) biti mekša od gradacije na istom foto-materijalu ali osvijetljenog uz izvor svjetla bogatim dužim valnim dužinama svjetla (krivulja B).

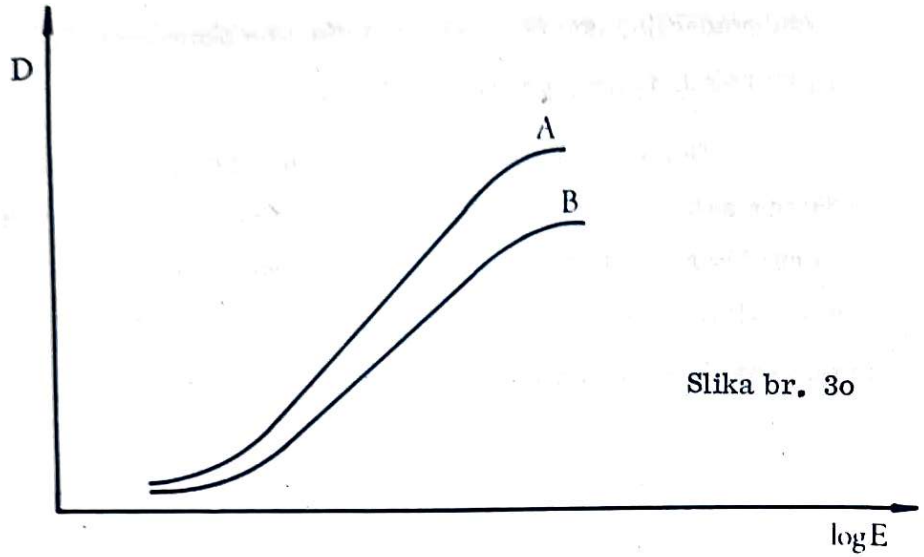


Slika br. 29

Gradacija izrazito ovisi o razvijanju.

Primjenom različitih receptura razvijača možemo mijenjati gradaciju istog foto-materijala - pa ćemo primjenom kontrasnog razvijača (slika 3o - krivulja A) dobiti tvrdju gradaciju nego primjenom normalnog razvijača (krivulja B). Neki razvijači (npr: rodinal) promjenom koncentracije mogu razvijanjem davati različitu gradaciju.

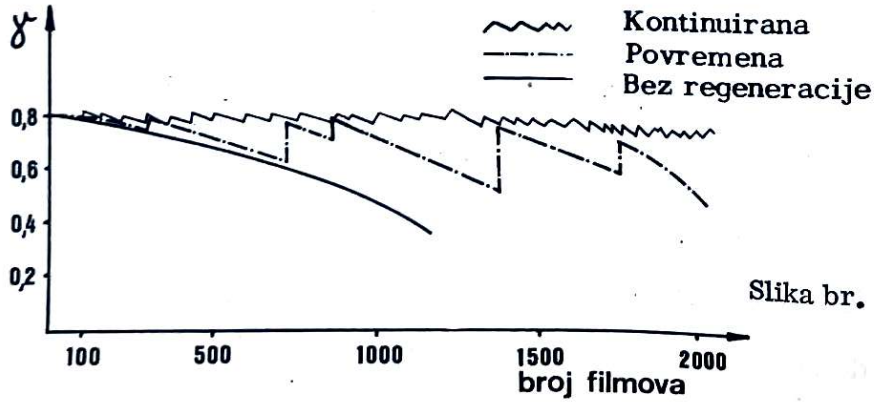
Gradacija ovisi o temperaturi razvijača (s obzirom da je razvijanje kemijski proces), medjutim u praksi se ta ovisnost ne koristi, jer se razvija pri konstantnoj temperaturi.



Slika br. 3o

Miješanjem razvijača gradacija foto-materijala je tvrdja nego kad razvijač miruje. Zato svi profesionalni uredjaji za razvijanje imaju i uredjaje za miješanje razvijača.

Gradacija ovisi o iscrpljenosti razvijača. Optimalna gradacija bit će uz svježi razvijač, medjutim u kontinuiranoj obradi foto-materijala, ispravnom regeneracijom razvijača može se gradacija održavati u propisanim dozvoljenim granicama. Na slici 31 prikazana je ovisnost gradacije o regeneraciji razvijača.

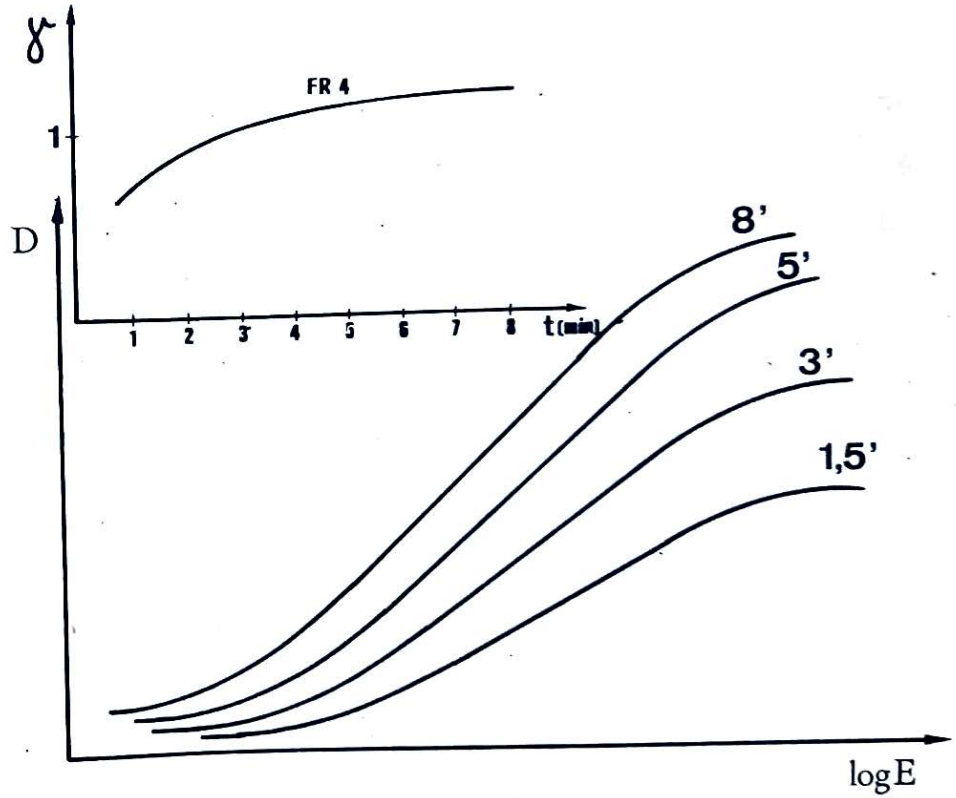


Slika br. 31

Vrijeme razvijanja je faktor koji najviše utječe na gradaciju, pa se u praksi gradacija podešava promjenom vremena razvijanja.

Ovisnost gradacije o vremenu razvijanja ispituje se pomoću krivulje gama, γ vrijeme razvijanja (t).

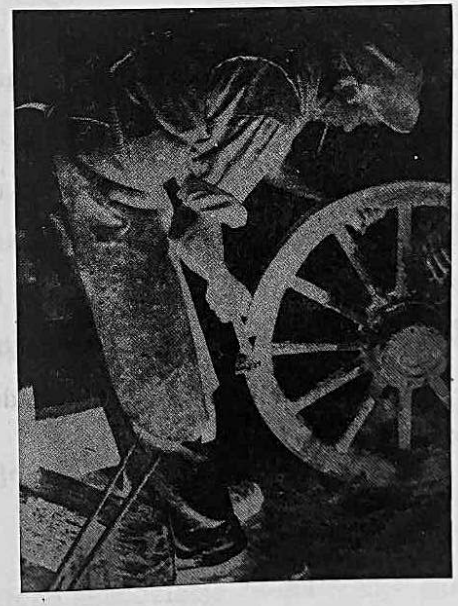
Za ovo ispitivanje uzima se 4–6 uzorka istog foto-materijala. Uzorci se senzitometrijski osvjetljavaju i obradjuju u jednakim uvjetima, osim što se varira vrijeme razvijanja - primjerice 1 1/2, 3, 5 i 8 minuta. Nakon toga crta se krivulja zacrnjenja za svaki razvijeni uzorak i iz krivulja se odredjuje gama, γ (slika 32).



Slika br. 32

Iz dobivenih vrijednosti gama, γ i pripadajućih vremena razvijanja (t) konstruira se gama, γ - t krivulja (slika 32). Na slici 32 prikazane su i praktične probe negativa snimanog i obradjenog u istim uvjetima, osim što je vrijeme razvijanja različito.

Uz priložene negative prikazani su i odgovarajući pozitivi.



Iz analize dobivene krivulje gama, γ - t proizlazi da gama, γ raste s produljenjem vremena razvijanja. Taj porast je ograničen odredjenim vremenom razvijanja, uz koje se dobiva vrijednost gama, γ_{max}. Ako se vrijeme razvijanja nakon tog graničnog vremena produži, započinje razvijanje neosvijetljenih zrna srebro-halogenida što, znamo, rezultira pojavom mrene na slici.

Krivulja gama, γ - t ima praktičnu primjenu pri odabiranju uvjeta obrade foto-materijala. Naime, uz svaki foto-materijal u prospektu je navedena optimalna vrijednost gama, γ. Ona je postignuta u odredjenim uvjetima ispitivanja pri proizvodnji foto-materijala. Medjutim, kako su uvjeti senzitometrijskog ispitivanja različiti u praksi, uvjete za propisanu optimalnu vrijednost gama, γ odredjenog foto-materijala odredit ćemo pomoću gama, γ - t ispitivanja.

Isto tako, kao što je ranije navedeno, vrijednost γ gama u praksi prema potrebi varira, te se pri tome takodjer služimo gama, γ - t ispitivanjem.

F) OPĆA OSJETLJIVOST

Iz prakse je poznato da fotografski materijali različito reagiraju na iste ekspozicije, dajući pri tome u istim uvjetima obrade različite gustoće zacrnjenja. Senzitometrijskim ispitivanjem ustanovljeno je da je krivulja zacrnjenja različita po obliku i položaju u koordinatnom sustavu za svaki foto-materijal.

Iz toga proizlazi da je opća osjetljivost, kao jedno od najvažnijih svojstava foto-materijala, karakteristična za odredjeni fotografski materijal. Prema općoj osjetljivosti foto-materijala odredjuju se uvjeti za ekspoziciju u praksi. Izmedju opće osjetljivosti i recipročne vrijednosti ekspozicije s kojom se u odredjenim uvjetima obrade i mjerenja dobiva odredjena gustoća zacrnjenja postoji funkcionalna ovisnost prikazana izrazom:

$$o = f/\frac{1}{E}/$$

o - opća osjetljivost,

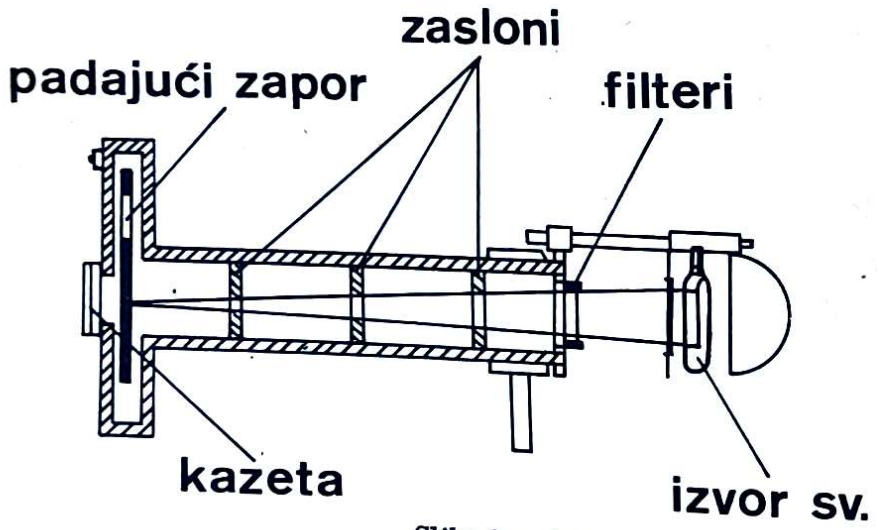
E - ekspozicija

Za odredjivanje opće osjetljivosti negativ filmova (visokoosjetljivih fotografskih materijala) izradjeni su različiti sistemi pomoću kojih se ovo svojstvo izražava numerički. Većina sistema je bazirana na odredjivanju najmanje ili kritične ekspozicije, s kojom se na filmu dobiva odredjena gustoća zacrnjenja, odnosno neki sustavi su bazirani na krivulji zacrnjenja iz čijeg se položaja i gradacije odredjuje numerička vrijednost opće osjetljivosti.

U nas i općenito u Evropi se najčešće koristi odredjivanje osjetljivosti po sistemu DIN.

Ovaj sustav je baziran na odredjivanju najmanje ili kritične ekspozicije za dobivanje gustoće zacrnjenja D = Dm + o, 1 (o, 1 nad mrenom). Odredjivanje opće osjetljivosti po sustavu DIN-a

započinje senzitometrijskim osvjetljavanjem. Ono se izvodi u intenzitetnom senzitometru s padajućim zaporom, tzv. DIN senzitometru. Ovaj senzitometar (slika 33) kao izvor svjetla koristi vakuum volfram žarulju definiranog spektralnog sastava koja uz Davis-Gibson filter daje imitaciju dnevnog svjetla, odnosno srednjeg sunčevog svjetla. Intenzitet svjetla u toku ekspozicije se modulira pomoću sivog stepenastog klina s konstantom D = o, 1 i označenim gustoćama zacrnjenja na svakom polju. Ovaj sivi klin smješten je u kazetu zajedno s fotomaterijalom koji se ispituje. Početni intenzitet svjetla regulira se pomoću ugradjenih zaslona. Vrijeme ekspozicije je konstantno (1/2o sek) i odredjuje ga padajući zapor s izrezom.



Slika br. 33

Nakon senzitometrijskog osvjetljavanja uzorka u DIN senzitometru izvodi se definirana obrada uzorka po DIN normama. Za razvijanje se koristi metol-hidrokinonski razvijač pri propisanoj temperaturi, vremenu i načinu razvijanja.

Na dobivenoj kopiji sivog klina mjeri se prvo gustoća mrene, a zatim se na uzorku odredjuje ono polje koje ima gustoću zacrnjenja o, 1 iznad mrene. Pripadajuća gustoća zacrnjenja polja na DIN-ovom sivom klinu, izražena cijelim brojem označava osjetljivost uzorka koji se ispituje u DIN jedinicama. Na primjer: ako je gustoća zacrnjenja D = o, 1 + Dm nadjena na polju DIN-ovog sivog klina koje ima gustoću zacrnjenja D = 1, 7, osjetljivost ispitivanog filma bit će 17 DIN-a. Ovim jedinicama odgovaraju jedinice $17/1o^{o}$ DIN-a, odnosno 17^{o} DIN-a, a koje su se koristile u starijim standardima.

Osjetljivost filmova izražena jedinicama DIN-a raste po geometrijskom redu uz kvocijent reda $\sqrt{2}$ ili 1, 26. Promjena u osjetljivosti od 3 DIN-a (u tom slučaju je promjena gustoće zacrnjenja na DIN-ovom sivom klinu o, 3) znači dvostruku osjetljivost.

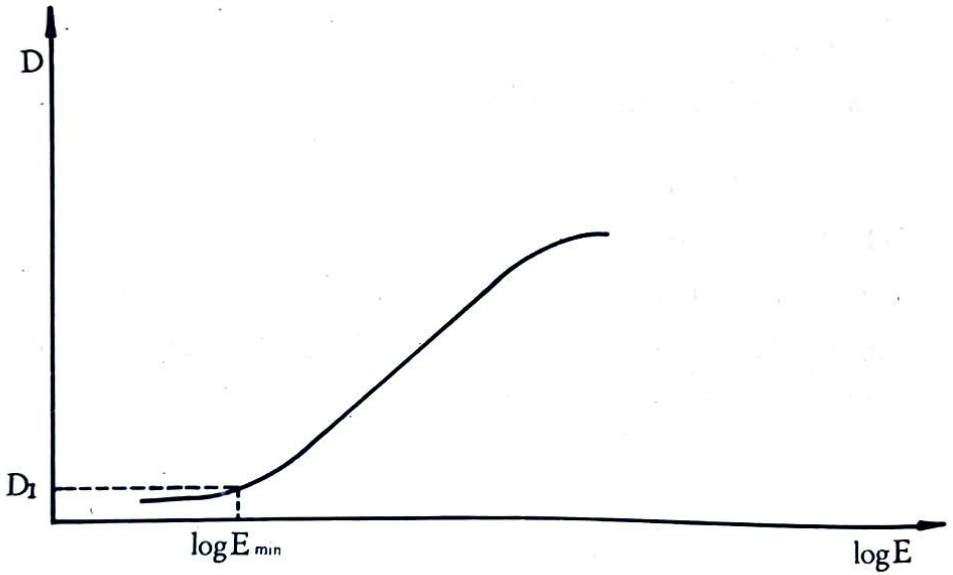
U Sovjetskom Savezu razradjen je sistem GOST. Ovaj sustav takodjer je baziran na odredjivanju najmanje ili kritične ekspozicije s kojom se na filmu dobiva odredjena gustoća zacrnjenja.

Nakon osvjetljavanja u intenzitetnom senzitometru uz sivi klin konstante o, 15 i obrade po propisanim standardima, na uzorku se odredjuje gustoća mrene i polje koje ima gustoću zacrnjenja D = Dm + o, 2. I u ovom slučaju pripadajuća gustoća zacrnjenja polja sivog klina, izražena cijelim brojem označava osjetljivost u jedinicama GOST.

U Americi je razradjena metoda odredjivanja opće osjetljivosti negativ filmova po sustavu ASA. U ovom se sustavu polazi od krivulje zacrnjenja, njenog položaja i gradacije.

Po ovom sustavu odredjivanje opće osjetljivosti je bazirano na osvjetljavanju uzorka u intenzitetnom senzitometru i obradi uzorka po ASA. standardu. Nakon toga na uzorku se odredjuju gustoće zacrnjenja i zatim konstruira krivulja zacrnjenja. Numerička vrijednost opće osjetljivosti odredjuje se iz vrijednosti srednjeg gradijenta G i odgovarajućeg grafičkog proračuna.

U foto-materijala manje osjetljivosti (npr. foto-papir) opća osjetljivost se ne može odrediti navedenim sustavima, jer su oni predvidjeni samo za visokoosjetljive negativ filmove. U ovom slučaju se opća osjetljivost odredjuje iz krivulje zacrnjenja, a na bazi odredjivanja minimalne ili kritične ekspozicije s kojom se dobiva prvo vidljivo zacrnjenje D_I. Odredjivanje opće osjetljivosti iz krivulje zacrnjenja po kriteriju $D_I = Dm + o,1$ prikazano je na slici 34.



Slika br. 34

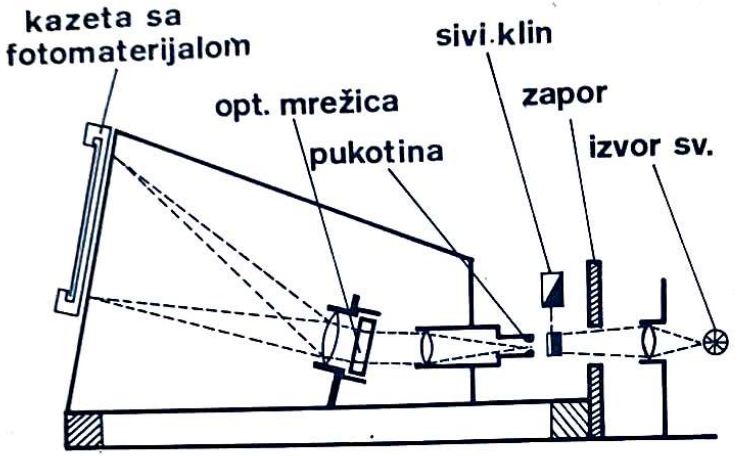
G) SPEKTRALNA OSJETLJIVOST

Spektralna osjetljivost foto-sloja je svojstvo kojim je odredjena njegova osjetljivost na pojedine dijelove vidljivog spektra (boje svjetla). U usporedbi s općom osjetljivošću, koja se odnosi na polikromatsko svjetlo, spektralna osjetljivost definira utjecaj monokromatskog svjetla na fotografski sloj.

Kako smo ranije naveli, fotografski sloj zbog prisutnosti srebro-halogenida osjetljiv je na dio vidljivog spektra, na ljubičasto-plavo svjetlo, odnosno na valne dužine od cca 4oo do cca 5oo nm. Ovaj foto-sloj nazivamo nesenzibiliziranim. Dodatkom optičkog senzibilizatora moguće je proširiti spektralnu osjetljivost sloja i na ostale dijelove vidljivog spektra. Tako dodatkom ortokromatskog senzibilizatora dobivamo ortokromatski sloj, osjetljiv na dijelove spektra od 4oo do 6oo nm, odnosno dodatkom pankromatskog senzibilizatora dobivamo pankromatski sloj osjetljiv na cijeli vidljivi spektar.

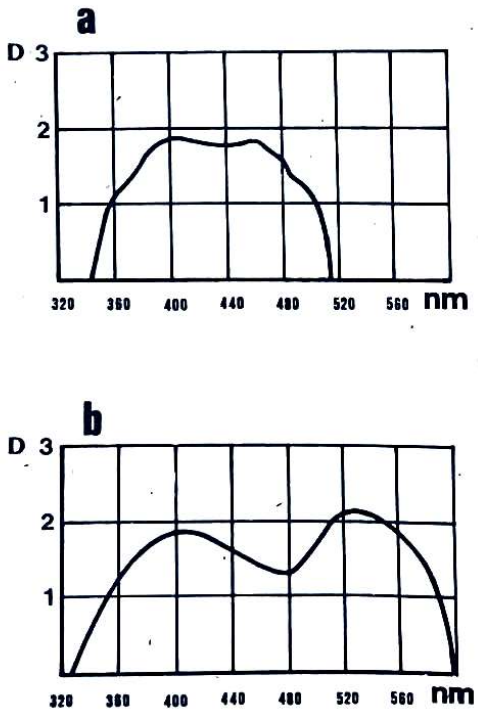
Spektralna osjetljivost foto-sloja odredjuje se u spektrografu ili spektrosenzitometru.

Spektrograf (slika 35) je uredjaj sastavljen od izvora svjetla, kondenzora, zapora, sivog klina, optičke mrežice i kazete za foto-materijal. Uzorak foto-materijala koji se ispituje osvjetljava se u ovom uredjaju kroz pukotinu istovremeno svim valnim dužinama svjetla, dobivenim nakon prolaza svjetla kroz optičku mrežicu koji uvjetuje različite intenzitete osvjetljavanja i sivi klin. Na ispitivanom uzorku dobivamo spektrogram.

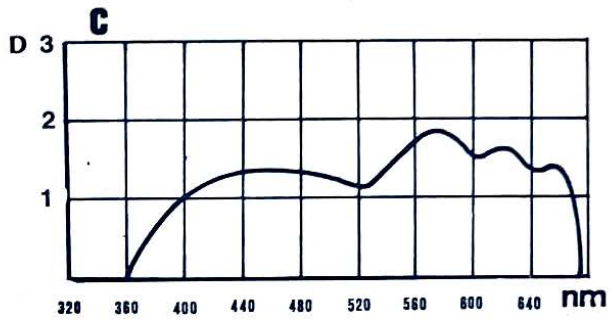


Slika br. 35

Na slici 36 prikazani su spektrogrami: a) nesenzibiziranog foto-sloja, b) ortokromatskog sloja i c) pankromatskog sloja.



Slika br. 36



Slika br. 36

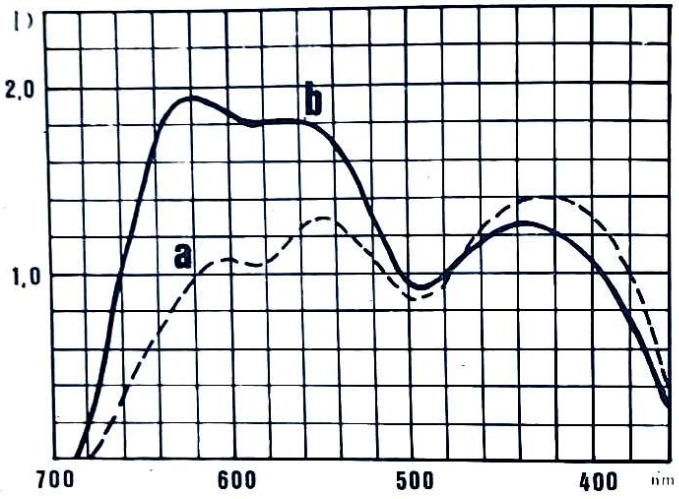
U spektrosenzitometru uzorak foto-materijala osvjetljava se monokromatskim svjetlom dobivenim preko žarulje za osvjetljavanje pukotine i monokromatora. U ovom uredjaju se uzorak foto-materijala pokreće i osvjetljava pojedinačno različitim valnim dužinama svjetla. Na uzorku koji se ispituje dobiva se nakon snimanja i obrade - spektrogram.

Iz dobivenog spektrograma može se izraditi krivulja ovisnosti relativne spektralne osjetljivosti (SO) o valnoj dužini, odnosno mjerenjem dobivenih gustoća zacrnjenja (D) može se izraditi krivulja ovisnosti gustoće zacrnjenja o valnoj dužini svjetla.

Za foto-materijale s kojima se snima pri dnevnoj i umjetnoj rasvjeti redovito se izradjuju spektrogrami pri jednim i drugim uvjetima osvjetljavanja. Iz slike 37 vidljivo je da se spektralna osjetljivost pankromatskog filma pri dnevnoj (a), odnosno umjetnoj

rasvjeti (b) razlikuje zbog različitog spektralnog sastava svjetla.

Spektralne krivulje pankromatski senzibiliziranih filmova najčešće imaju dva maksimuma (slika 37). Jedan maksimum na krivulji potječe od vlastite osjetljivosti, a drugi nastaje djelovanjem pankromatskog senzibilizatora.



Slika br. 37

Poznavanje spektralne osjetljivosti foto-materijala omogućuje njegovu ispravnu primjenu. Ovisno o spektralnoj osjetljivosti foto-materijala pri njegovoj obradi koristi se različita zaštitna rasvjeta u tamnoj komori. Poznavanje spektralne osjetljivosti filma takodjer omogućuje primjenu korekcionih filtara za snimanje.

H) SPOSOBNOST RAZDVAJANJA

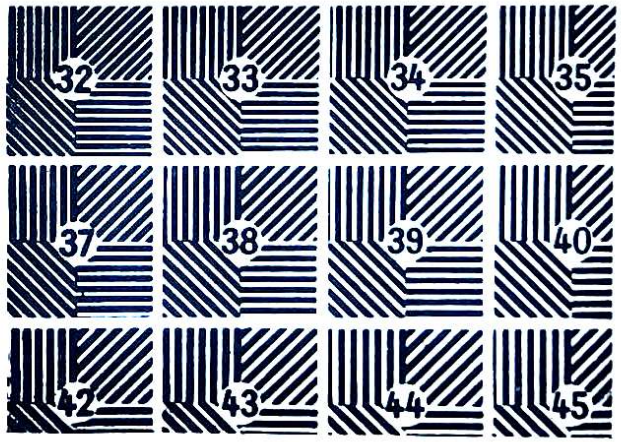
Mogućnost fotosloja da izdvojeno reproducira vrlo sitne detalje s objekta odredjena je njegovom sposobnošću razdvajanja. Sposobnost razdvajanja mjeri se najmanjom udaljenošću dviju slika linija, dobivenih snimanjem i obradom testova koji sadržavaju polja s različitim brojem i debljinom linija i odredjuje iz slijedeće relacije.

$$S.R. = \frac{1000}{2d}$$

d - udaljenost linija koja je jednaka njihovoj širini

Sposobnost razdvajanja S.R izražava se brojem linija po jednom milimetru, pri čemu su linije dobro razlučene.

Jedan od poznatih test objekata za ispitivanje sposobnosti razdvajanja je Foucaultov test (slika 38), koji se sastoji od kvadratnih polja s različitim brojem i debljinom linija, u sredini kojih se nalazi broj koji označava širinu razmaka izmedju dvije linije. Ovakav test snima se na uzorku foto-materijala koji se ispituje s različitim ekspozicijama, koji se razvijaju uz različito vrijeme razvijanja. Sposobnost razdvajanja odredjuje se pod mikroskopom na onom polju na kojem su linije dobro razlučene.



Slika br. 38

Sposobnost razdvajanja foto-materijala kreće se od 6o linija na milimetar do oko 2oo linija, odnosno 4oo linija.

Sposobnost razdvajanja ovisi o: objektu koji se snima, samom foto-sloju i uvjetima ekspozicije i obrade foto-sloja.

Kontrast objekta utječe na sposobnost razdvajanja tako da što je on veći, bit će veća i sposobnost razdvajanja.

Sposobnost razdvajanja ovisi o veličini zrna srebro-halogenida u sloju i debljini foto-sloja. Slojevi s većim zrnom srebro-halogenida imaju manju sposobnost razdvajanja, kao i općenito deblji slojevi.

Sposobnost razdvajanja optičkog sustava uredjaja na kojem eksponiramo foto-materijale znatno utječe na sposobnost razdvajanja. Sposobnost razdvajanja optičkog sustava mora biti veće od sposobnosti razdvajanja sloja.

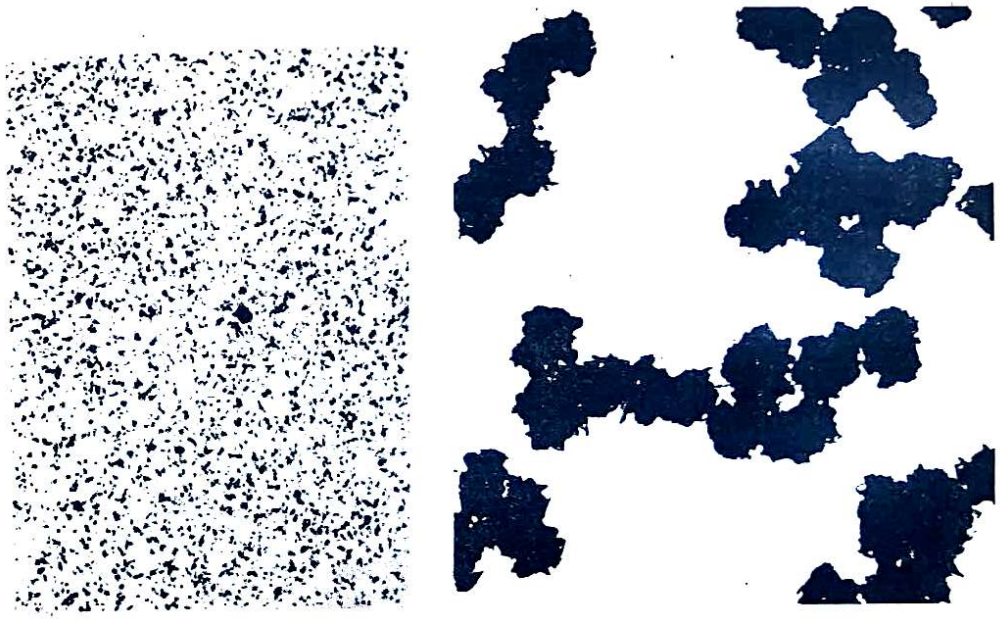
Spektralni sastav svjetla pri ekspoziciji sloja takodjer utječe na sposobnost razdvajanja. Svjetlo, bogato kratkim valnim dužinama davat će veću sposobnost razdvajanja. Veća sposobnost razdvajanja dobiva se uz kraće vrijeme ekspozicije i veći intenzitet svjetla.

Uvjeti razvijanja i osobito vrijeme razvijanja utječe na sposobnost razdvajanja. S povećanjem vremena razvijanja, gradacija postaje tvrdja, a time se povećava i sposobnost razdvajanja.

Sposobnost razdvajanja je bitna karakteristika foto-materijala na kojima se slika izrazito povećava (kinofilm, mikrofilm), reproduciraju sitni detalji (grafički film) itd. U takvim filmovima sposobnost razdvajanja je obično veća od 15o linija na milimetar.

I) ZRNATOST I ZRNANJE

Srebro-halogenid iz emulzionog sloja fotografskim procesima prelazi u elementarno srebro. Nastali atomi srebra skupljaju se tokom razvijanja u nakupine nepravilnog oblika, u tzv. zrna srebra, stvarajući pojavu zrnatosti, koju je moguće zapaziti pod velikim povećanjem (slika 39).



Slika br. 39.

Zrnatost razvijene slike moguće je ustanoviti mjerenjem gustoće zacrnjenja mikrodenzitometrom, koja zbog te pojave na mjestima iste gustoće zacrnjenja ipak lagano varira.

Za odredjivanje zrnatosti razradjene su različite metode (po Callieru, Selwimu itd.) koje zahtijevaju specijalne apara-

ture, vrlo precizna mjerenja i odredjene matematičke postupke. Ovim metodama izražava se broj i veličina zrna srebra.

Veličina i broj zrna srebra ovisi o veličini zrna srebro-halogenida u sloju, o uvjetima osvjetljavanja i obrade sloja.

Zrnatost negativa koja bi zbog velikog zrna srebro-halogenida bila velika, umanjuje se razvijanjem negativa u sitnozrnatim razvijačima.

Povećavanjem negativa na pozitiv filmu ili foto-papiru, na pozitiv slici uočit ćemo pojavu zrnanja koja se očituje u heterogenoj strukturi pozitiv slike. Ova pojava je to uočljivija što je povećanje slike veće; što je gradacija pozitiv materijala tvrdja, odnosno što je zrnatost negativa bila veća. Zrnanje je najuočljivije na mjestima malih gustoća zacrnjenja (D = o, 3).

Zrnatost i zrnanje su pojave koje se osobito zadnjih godina mnogo proučavaju u smislu dobivanja što kvalitetnije slike projicirane optičkim ili elektronskim sistemima.

V NEGATIV - POZITIV POSTUPAK

U fotografiji dobivanje slike se najčešće provodi negativ-pozitiv postupkom. Ovim postupkom se prvo na negativ foto-materijalu izradjuje negativ slika koja se zatim kopira na pozitiv foto-materijal i tako dobiva konačna realna slika snimljenog objekta.

A) NEGATIV SLIKA

Snimanjem objekta na negativ foto-materijalu dobivamo njegovu obrnutu sliku s obzirom na svjetloću objekta i njegove strane. Prema tome negativ slika je samo medjufazna slika u procesu dobivanja konačne realne slike.

Negativ slika se dobiva snimanjem objekta na negativ foto-materijalu. Pri tome se mjerenjem raspona svjetloće objekta odabire takav raspon ekspozicije koji će uz optimalne uvjete obrade dati ispravan negativ. U tom će slučaju raspon svjetloće objekta odgovarati rasponu gustoće zacrnjenja na negativu. U slučaju da raspon svjetloće objekta i raspon gustoće zacrnjenja nisu približno isti, dobit ćemo negativ povećanog ili smanjenog kontrasta, i takve negative ćemo u izvjesnim slučajevima morati oslabljivati ili pojačavati.

Razvijanje negativ slike se najčešće odvija u sitnozrnatim razvijačima, pomoću kojih se umanjuje zrnatost, a time i zrnanje na pozitivu.

1. NEGATIV FILMOVI

U profesionalnoj i amaterskoj fotografiji te kinematografiji kao negativ foto-materijali primjenjuju se foto-materijali na transparentnoj podlozi, pa govorimo o negativ filmovima.

Gradja negativ filma prikazana je u poglavlju o gradji i proizvodnji fotografskog materijala. Ovdje ćemo samo napomenuti da je fotografski sloj u negativu izradjen na bazi srebro-bromida i male koncentracije srebro-jodida. Fotografski sloj negativa ima veliku koncentraciju velikih zrna srebro-halogenida i njegova debljina je relativno velika.

Zahvaljujući gore navedenoj gradji sloja, negativ filmovi imaju veliku opću osjetljivost, koja se izražava praktičnim jedinicama. Opća osjetljivost negativa je obično od 17 do 27 DIN-a.

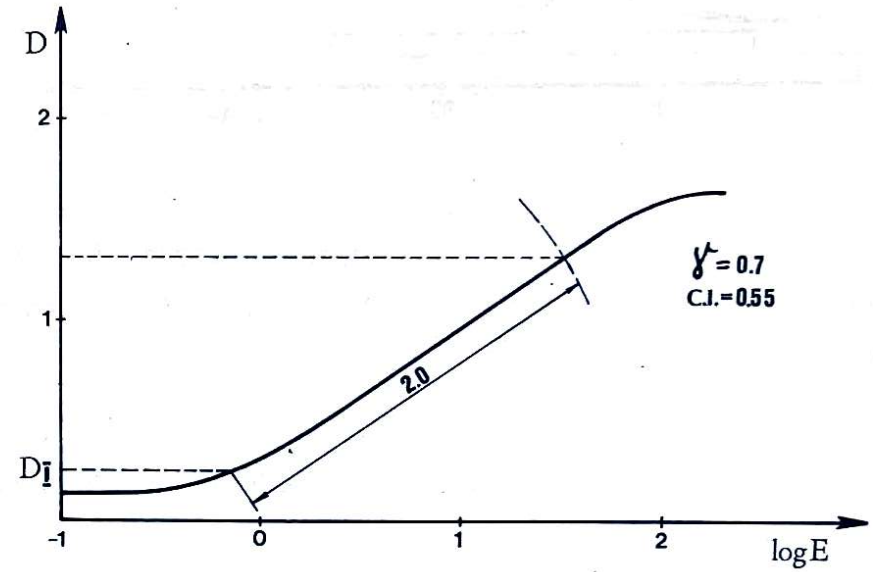
Negativ filmovi su optički senzibilizirani najčešće pankromatski i podešeni su za snimanje pri dnevnoj i umjetnoj rasvjeti.

Gustoća mrene Dm kreće im se do o,o8, a u slučaju obojene podloge mrena i podloga mogu imati gustoću zacrnjenja do o,3. Maksimalna gustoća zacrnjenja Dmax može biti veća od 2,o.

Iz priložene krivulje zacrnjenja negativa, slika 4o, vidljivo je da su negativ filmovi mekane gradacije (kut α je manji od 45^{o}) s gama, γ od o,6 do o,8, a rjedje je vrijednost gama, γ oko 1,o.

Gradacija negativa označava se već nekoliko godina i indeksom kontrasta C.I. Ovaj parametar predstavlja prosječni gradijent

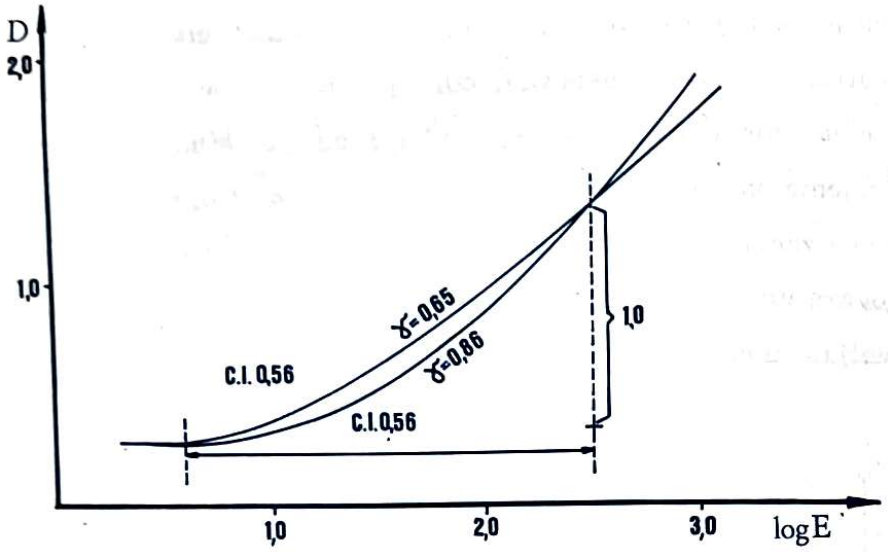
krivulje zacrnjenja i odnosi se, osim na pravčasti dio, i na podnožje krivulje. Indeks kontrasta C.I. odredjuje se iz kvocijenta raspona gustoće zacrnjenja i fiksne promjene log E od 2,o. Minimalna gustoća zacrnjenja odredjuje se po kriteriju: Dmin = Dm + o,1, a maksimalna gustoća zacrnjenja Dmax dobiva se ako se iz točke na krivulji koja odgovara vrijednosti Dmin povlači luk veličine 2,o log E, prenosi na krivulju i tu odredjuje Dmax.



Slika br. 4o

Indeks kontrasta ima manju vrijednost od vrijednosti gama, γ (slika 4o), a što je i logično uzevši u obzir da je gama, γ vrijednost maksimalnog gradijenta. U praksi se dogadja da dva negativ filma imaju isti indeks kontrasta, a različite vrijednosti gama, γ slika 41.

Vrijednost gradacije izražene pomoću indeksa kontrasta C.I. ima sve veću praktičnu primjenu zbog slijedećih razloga:



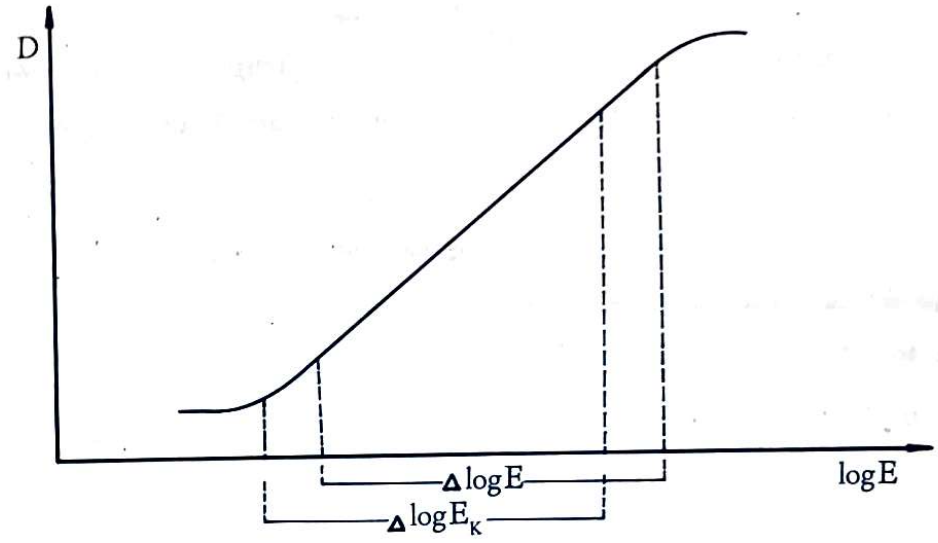
Slika br. 41

U praksi se sve više koristi raspon ekspozicije koji se ne odnosi samo na pravčasti dio krivulje nego i na gornji dio podnožja krivulje.

Krivulje zacrnjenja u nekim slučajevima mogu biti deformirane s vrlo dugim podnožjem pa je teško odrediti pravčasti dio, a prema tome i vrijednost gama, γ.

Pojedini razvijači takodjer mogu deformirati krivulju bez veće promjene gama, γ ali s izrazitim utjecajem na raspon ekspozicije.

S obzirom na dugi pravčasti dio krivulje zacrnjenja i mekanu gradaciju (slika 42), raspon ekspozicije negativa $\Delta \log E$, koji se odnosi na pravčasti dio krivulje zacrnjenja, velik je i u dobroj negativ slici on odgovara rasponu svjetloće objekta. Medjutim, u praksi se sve više koristi tzv. korisni raspon ekspozicije $\Delta \log E_K$,



Slika br. 42

koji obuhvaća ekspozicije iz pravčastog dijela krivulje i iz gornjeg dijela podnožja krivulje. U tom slučaju je bolje iskorištena visoka osjetljivost negativ filmova, ali je zato umanjen kontrast negativ slike u području malih ekspozicija. Taj nedostatak se može kompenzirati primjenom pozitiv foto-materijala koji su priredjeni tako da povećavaju ovaj umanjeni kontrast.

B) POZITIV SLIKA

Pozitiv slika je konačni produkt fotografskog procesa i ona je realna slika snimljenog objekta. Pozitiv slika može biti na foto-materijalu s transparentnom podlogom - u tom slučaju govorimo o dijapozitivu; ili može biti izradjena na foto-papiru. pa govorimo o fotografiji ili fotosu.

Pozitiv slika se dobiva s negativa kontaktnim ili optičkim kopiranjem. Kontaktnim kopiranjem dobiva se ista veličina slike kao i negativ, a optičkim kopiranjem moguće je dobiti povećanu ili smanjenu pozitiv sliku.

Nakon kopiranja dobivena latentna slika se razvija, najčešće u rapidnom razvijaču. Ako je pozitiv slika izradjena na sjajnom foto-papiru, onda se prilikom sušenja obraća posebna pažnja da bi se dobio kvalitetan visoki sjaj na slici.

1. POZITIV FILM

Za izradu dijapozitiva se koristi pozitiv foto-materijal - pozitiv film, koji ima najširu primjenu u kinematografiji.

Pozitiv film gradjen je slično kao negativ film, osim što se kod pozitiv filma rjedje nanosi antihalo sloj. Fotografski sloj je tanji nego u negativu, s manjim brojem i sitnijim zrnom srebro-bromida.

Opća osjetljivost pozitiv filmova je znatno manja od negativa i ne izražava se praktičnim jedinicama. Pozitiv filmovi najčešće nisu senzibilizirani, odnosno u rjedjim slučajevima su ortokromatski.

Gustoća zacrnjenja, kao i u negativu odredjuje se u prolaznom svjetlu. Dozvoljena mrena kreće se do o,o5, a maksimalna gustoća zacrnjenja može biti veća od 3,o.

Pozitiv filmovi su tvrde gradacije s prosječnom gama, γ oko 2, 5. U odnosu na negativ filmove pozitivi imaju znatno manji raspon ekspozicije.

Sposobnost razdvajanja pozitiv filmova je velika, zahvaljujući sitnom zrnu srebro-bromida i tvrdoj gradaciji. To je i nužno jer se pozitiv slika na filmu projekcijom znatno povećava, što bi uz manju sposobnost razdvajanja, značilo lošu reprodukciju sitnih detalja.

2. FOTO-PAPIRI

Gradja foto-papira prikazana je u poglavlju o gradji i proizvodnji fotografskih materijala. Fotografski sloj foto-papira izradjen je na bazi srebro-klorida, na bazi srebro-klorida i srebro-bromida ili na bazi srebro-bromida. Debljina sloja u odnosu na negativ film je manja, zrno srebro-halogenida sitno i njegova koncentracija je znatno manja nego u negativu.

Podloga foto-papira je papir ili karton čija boja može biti i bijela, ultra bijela ili žućkasta ("shamois"). Površina podloge može biti glatka ili hrapava, kao npr. kristal, velvet, raster itd.

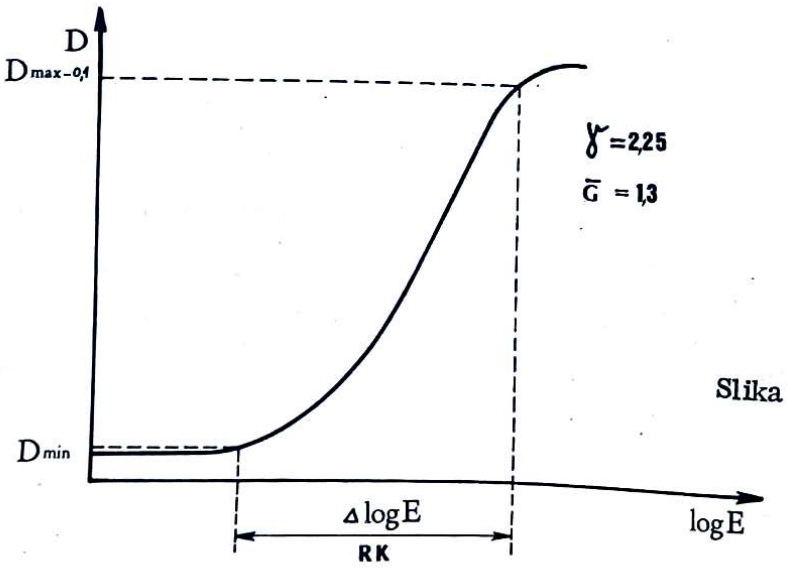
Opća osjetljivost foto-papira je manja za oko 1oo do 1o.ooo puta od negativa. Najosjetljiviji su foto-papiri čiji emulzioni sloj sadrži samo srebro-bromide, a najmanje osjetljivosti je foto-papir na bazi srebro-klorida. Opća osjetljivost foto-papira odredjuje se iz krivulje zacrnjenja po kriteriju minimalne ekspozicije s kojom se dobiva prvo vidljivo zacrnjenje.

Foto-papiri su izradjeni u pravilu bez dodatka optičkog senzibilizatora.

Gustoća zacrnjenja na foto-papiru odredjuju se uz reflektirano svjetlo. Zbog toga je maksimalna gustoća zacrnjenja Dmax znatno niža nego u negativ i pozitiv filmu, pa je u sjajnom foto-papiru najviše 1, 8, u polumat foto-papiru najviše do 1, 3 i mat do 1, 2.

Dozvoljena gustoća mrene je do o, o5, jer bi se s povećanom mrenom smanjila bjelina, a time i sposobnost refleksije.

Na slici 43 prikazana je krivulja foto-papira. Pri razvijanju foto-papira s vrlo kratkim vremenom razvijanja (2 min) postiže se D max, koja je ujedno i optimalna. Iz krivulje je vidljivo da je foto-papir tvrde gradacije. Vrijednost gama, γ kreće se od 1, 2 do preko 3, 5 odnosno foto-papiri se proizvode u širokom rasponu gradacije. To je u vezi s tim što se na foto-papiru izradjuju pozitiv slike s negativa koji su često povećanog ili smanjenog kontrasta a koji se može korigirati pri izradi pozitiva, primjenom različite gradacije foto-papira.



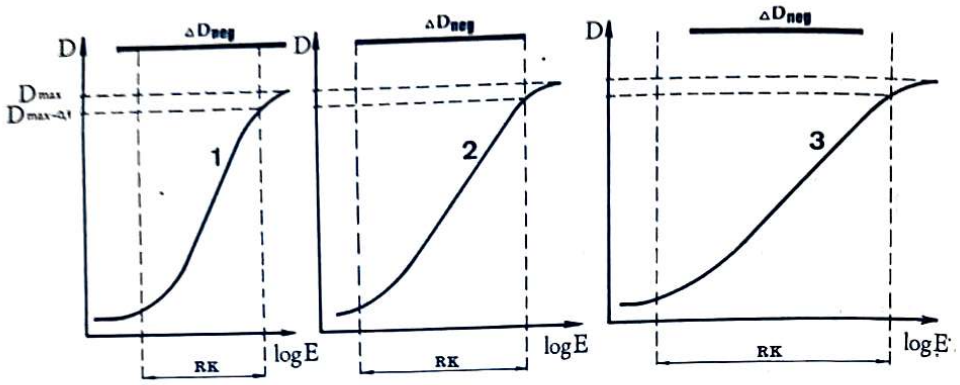
Slika br. 43

U industrijskoj proizvodnji fotografija može se gradacija foto-papira podešavati pred osvjetljavanjem na kopirkama.

Gradacija foto-papira označava se i pomoću srednjeg gradijenta $\bar{G}$. Ova vrijednost se izračunava iz kvocijenta raspona gustuće zacrnjenja i raspona logaritma ekspozicije. Raspon gustoće zacrnjenja je razlika izmedju maksimalne gustoće zacrnjenja Dmax umanjena za o, 1 i minimalne gustoće zacrnjenja. Raspon ekspozicije odredjuje se iz razlike logaritma ekspozicije s kojom je dobivena maksimalna gustoća zacrnjenja Dmax, umanjena za o, 1 i logaritma ekspozicije s kojom je dobivena minimalna gustoća zacrnjenja Dmin. Prema tome izraz za srednji gradijent $\bar{G}$ je:

$$\bar{G} = \frac{Dmax - 0,1 - Dmin}{\Delta \log E}$$

S obzirom da su foto-papiri tvrde gradacije, raspon ekspozicije Δ log E za pravčasti dio krivulje je mali, pa korištenjem samo tog raspona ekspozicije ne bi dobili ispravnu sliku. Zbog toga je raspon ekspozicije ili raspon kopiranja RK proširen i na ostale dijelove krivulje, slika 43. Raspon kopiranja RK foto-papira mora približno odgovarati rasponu gustoće negativa Δ Dneg. U tom slučaju, i uz uvjet da je raspon gustoće negativa Δ Dneg približno jednak rasponu svjetloće objekta, dobit će se dobra reprodukcija. Ako je raspon kopiranja RK manji od raspona gustoće zacrnjenja negativa Δ Dneg, detalji na pozitiv slici bit će loše reproducirani, a u slučaju da je raspon kopiranja RK veći od raspona gustoće zacrnjenja negativa Dneg, dobit ćemo pozitiv umanjenog kontrasta. Na slici 44 prikazane su tri krivulje zacrnjenja foto-papira: krivulja 1 odnosi se na slučaj



Slika br. 44

kad je raspon kopiranja RK manji i od raspona gustoće zacrnjenja jednog ispravno eksponiranog negativa Δ Dneg. Krivulja 2 prikazuje slučaj kada se raspon kopiranja RK poklapa s rasponom gustoće zacrnjenja jednog ispravno eksponiranog negativa Δ Dneg, što omogućava optimalnu reprodukciju i krivulja 3 prikazuje slučaj kada je raspon kopiranja RK veći od raspona gustoće zacrnjenja jednog ispravno eksponiranog negativa Δ Dneg.

Iz toga slijedi da je raspon kopiranja isto tako bitna karakteristika kao i gradacija foto-papira, pa se fotografski papiri klasificiraju prema gradaciji, rasponu kopiranja i maksimalnoj gustoći zacrnjenja. Prema odredjenoj gradaciji, odgovarajućem rasponu kopiranja i maksimalnoj gustoći zacrnjenja foto-papiri se označavaju kao: mekani, normal, kontrast, tvrdi itd. foto-papir ili brojevima: 1, 2, 3, 4, 5 itd.

U slijedećoj tabeli prikazane su karakteristike nekoliko tipova sjajnog bromo-srebrnog foto-papira:

oznaka foto-papira	RK	ϑ	Dmax
1	1, 8	1, 4	1, 5
2	1, 5	1, 7	1, 5
3	1, 2	2, o	1, 5
4	1, o	2, 5	1, 5
5	o, 8	3, o	1, 5

Iz tabele je očigledno da što je tvrdja gradacija, to je raspon kopiranja foto-papira manji.

Sposobnost razdvajanja foto-papira je velika, osobito foto-papira rezanih u velike formate, na kojima se negativ znatno povećava.

U slučaju kad negativi imaju povećan raspon gustoće zacrnjenja (kontrast), kopiranje treba izvršiti na foto-papiru velikog raspona kopiranja i mekše gradacije, odnosno negative s malim rasponom gustoće zacrnjenja treba kopirati na foto-papir malog raspona kopiranja i tvrdje gradacije. U ovakvim uvjetima dobit će se i s nekvalitetnih negativa prihvatljive pozitiv slike.

Općenito, sva svojstva foto-papira podešena su tokom njegove izrade ili se podešavaju tokom kopiranja i njegove obrade, a u smislu dobivanja optimalne kvalitete pozitiv slike s negativa.

LITERATURA

R. Brdička, Osnove fizikalne kemije, Školska knjiga Zagreb, 1969.

J.H. Coote, Photofinishing techniques, London, 197o

I. Filipović, S. Lipanović, Anorganska kemija, Školska knjiga Zagreb, 1973

P. Glafkides, Chemie et physique photographiques, Paris, 1967

N. Gorokhovski, T.M. Levenberg, General Sensitometry, London 1965

W. Junge, G. Hübner, Fotografische Chemie, Leipzig, 1971

M.J. Lauford, Advanced Photography, London, 1972

M. J. Langford, Basic Photography, London, 1973

M.J. Langford, Professional Photography, London, 1974

K.S. Lyalikov, The Chemistry of Photographic Mechanism, London, 197o

L.F. A. Mason, Photographic Processing Chemistry, London, 1966

C.E.K. Mees, The Theory of the Photographic Process, London, 1973

C. Teicher, Handbuch der Phototechnick, Leipzig, 1966

G. Vieth, Messverfahren der Photographie, München, 1974

KAZALO

Važniji pojmovi u ovim skriptama prikazani su odgovarajućim pojmovima na engleskom i njemačkom jeziku.

alkalije	alkalis	Alkalien (n)
antihalo sloj	antihalo layer	Lichthofschutzschicht (f)
aparat za povećavanje	enlarger	Vergrösserungsgerät (n)
apsorpcija	absorption	Absorption (f)
A.S.A. sistem	A.S.A. system (American Standard Association)	A.S.A. System
baritni sloj	baryta coating	Barytschicht (f)
brzi fiksir	rapid fixer	Schnellfixierbad (n)
centar osjetljivosti	sensitivity centre	Keim (m)
denzitometar	densitometer	Densitometer (n)
DIN sistem	DIN-system	DIN (Deutsche Industrie Normen) System
doza za razvijanje	developing tank	Entwicklungsdose (f.)
ekspozicija	exposure	Belichtung (f)
fiksiranje	fixing	Fixieren
fizikalno dozrijevanje	physical ripening	Physikalische Reifung (f)
fizikalno razvijanje	physical development	Physikalische Entwicklung (f)
foto-aparat	camera	Kamera (f)
foto-ćelija	photo-cell	Photozelle (f)
fotografija	photography	Photographie (f)
fotografski sloj	photographic layer	Fotographische Schicht (f)
fotokemijska reakcija	photochemical reaction	Fotochemische Reaktion (f)
fotoliza	photolysis	Fotolyse (f)
fotometrija	photometry	Photometrie (f)

fotografski materijal	photographic material	Fotographische Schicht (f)
foton	photon	Photon (n)
foto-papir	photographic paper	Fotopapier (n)
frekvencija	frequency	Frequenz (f)
gama (γ)	gamma	Gamma (f)
gradacija	gradation	Gradation (f)
gradijent	gradient	Gradient (m)
gustoća zacrnjenja	density	Dichte (f)
indeks kontrasta	contrast index	Kontrast Index (m)
indukcioni period	induction period	Induktionsperiode (f)
intenzitet osvjetljavanja	illuminance	Beleuchtungsstärke (f)
kazeta (za film)	cartrige	Filmpatrone (f)
kemijski senzibilizator	chemical sensitizer	Chemische Sensibilizator (f)
kino-film	cine film	Kinefilm (m)
kiseli fiksir	acid fixer	Sauer Fixierbad (n)
koloid	colloid	Kolloid (m)
kontaktno kopiranje	contact printing	Kontaktkopieren (n)
krivulja spektralne osjetljivosti	spectral sensitivity curve	Spektrale Empfindlichkeits-kurve (f)
krivulja zacrnjenja	characteristic curve	Schwärzungskurve (f)
karakteristična krivulja		Gradationskurve (f)
latentna slika	latent image	Latente Bild (n)
maksimalno zacrnjenje	maximum density	Maximale Schwärzung (f)
minimalno zacrnjenje	minimum density	Minimale Schwärzung (f)
mjerni uredjaj	measuring device	Messeinrichtung (f)
monokromatsko svjetlo	monochromatic light	Monochromatisches Licht (n)
mrena	fog	Schleier (m)
nanos fotografske emulzije	emulsion coating	Emulsionsbeguss
negativ-pozitiv proces	negative-positive process	Negative-Positive Prozess (m)
negativ razvijač	negative developer	Negativentwickler (m)
obrada (foto sloja)	processing	Verarbeitung (f)
opacitet	opacity	Opazität (f)

opća osjetljivost	speed	Empfindlichkeit (f)
optička gustoća	optical density	Optische Dichte (f)
optičko kopiranje	optical printing	Optischkopieren (n)
optički senzibilizator	sensitizing dye	Optische Sensibilizator (m)
oštrina	sharpness	Schärfe (f)
ormarić za sušenje filmova	drying cabinet	Filmtrockner (m)
ortokromatski sloj	orthochromatic layer	Orthochromatishe Schicht (f)
otvrdjivač	hardener	Härtungsmittel (n)
pankromatski sloj	panchromatic layer	Panchromatische Schicht (f)
plan film	sheet film	Planfilm /m/
podekspozicija	underexposure	Unterbelichtung /f/
podnožje krivulje zacrnjenja	toe, foot	Fuss (n)
podsloj	foundation layer	Unterguss (m)
polikromatsko svjetlo	polychromatic light	Polychromatisches Licht (n)
pozitiv razvijač	positive developer	Positive Entwickler (m)
pranje	washing	Wässern
pravčasti dio krivulje	straightline	Geradlinigen Teil (m)
preekspozicija	overexposure	Uberbelichtung (f)
prekidanje	stopping	Unterbrechen (n)
prekidna otopina	stop bath	Unterbrecher (m)
preša za sušenje	glazing mashine	Hochglanzpresse (f)
priprava fotografske emulzije	emulsion preparation	Emulsionsherstellung (f)
priprema emulzije za nanos	emulsion finishing	Aufarbeitung der Emulsion
privršje krivulje	shoulder	Schulter (f)
prvo vidljivo zacrnjenje (o, 1 nad mrenom)	density of o, 1 above the fog	Dichte o, 1 über dem Schleier

raspon ekspozicije	exposure range	Belichtungsumfang (m)
raspon svjetloće objekta	subject brightness	Objektumfang (m)
raspon gustoće zacrnjenja	density range	Dichteumfang (m)
razvijač	developer	Entwickler (m)
razvijanje	development	Entwicklung (f)
razvijačka supstancija	developing agent	Entwicklersubstanz (f)
redukcijsko sredstvo	reducing agent	Reduktionsmittel (n)
refleksija	reflection	Reflexion (f)
regeneracija	replenishment	Regenerierung (f)
rezanje fotografskog materijala-konfekcioniranje	size cutting	Scheinden des Fotomaterijal-Konfektionierung (f)
senzitogram	sensitogram	Sensitogram (n)
senzitometar	sensitometer	Sensitometer (n)
sivi klin	optical wedge	Graukeil (m)
senzitometrija	sensitometry	Sensitometrie (f)
senzitometrijske metode ispitivanja	sensitometric testing methods	Messverfahren der Photographie
senzitometrijska obrada	sensitometric processing	Sensitometrische Verarbeitung (f)
senzitometrijsko osvjetljavanje	sensitometric exposure	Sensitometrische Belichtung (f)
sigurnosna podloga	safety base	Sicherheitsunterlage (f)
sitnozrnati razvijač	fine grain developer	Feinkornentwickler (m)
smotani film	roll film	Rollfilm (m)
spektralna osjetljivost	spektral sensitivity	Farbenempfindlichkeit (f)
spektrograf	spectrograph	Spektrograph (m)
spektrogram	spectrogram	Spektrogramm (n)
sposobnost razdvajanja	resolving power	Anflösungsvermögen (n)
srebro	silver	Silber
srebro-halogenid	silver halide	Silberhalogenid (n)
stabilizator	stabilizer	Stabilisator (m)

stroj za razvijanje	developing mashine	Entwicklungsmaschine (f)
superaditivnost	superadditivity	Superadditivität (f)
svjetlo	light	Licht (n)
svojstva foto-slojeva	properties of photographic layers	Eigenschaften der lichtempfindlichen Schicten
taloženje	precipitation	Prezipitation (f)
tava za razvijanje	developing dish	Entwicklungsschale (f)
transparencija	transparency	Transmission (f)
uski film	miniature film	Kleinbildfilm (m)
usporivač	antifogging retarder	Klarhalter (m)
vrijeme razvijanja	developing time	Entwicklungszeit (f)
zapor	shutter	Verschluss (m)
zaslon	diaphragm	Blende (f)
zaštitna rasvjeta	safelight	Sicherheitslicht (n)
zaštitni sloj	antiabrasion layer	Schutzüberzug (m)
zrnanje	graininess	Körnigkeit (f)
zrnatost	granularity	Kornung (f)
zrno	grain	Korn (n)
želatina	gelatin	Gelatine (f)